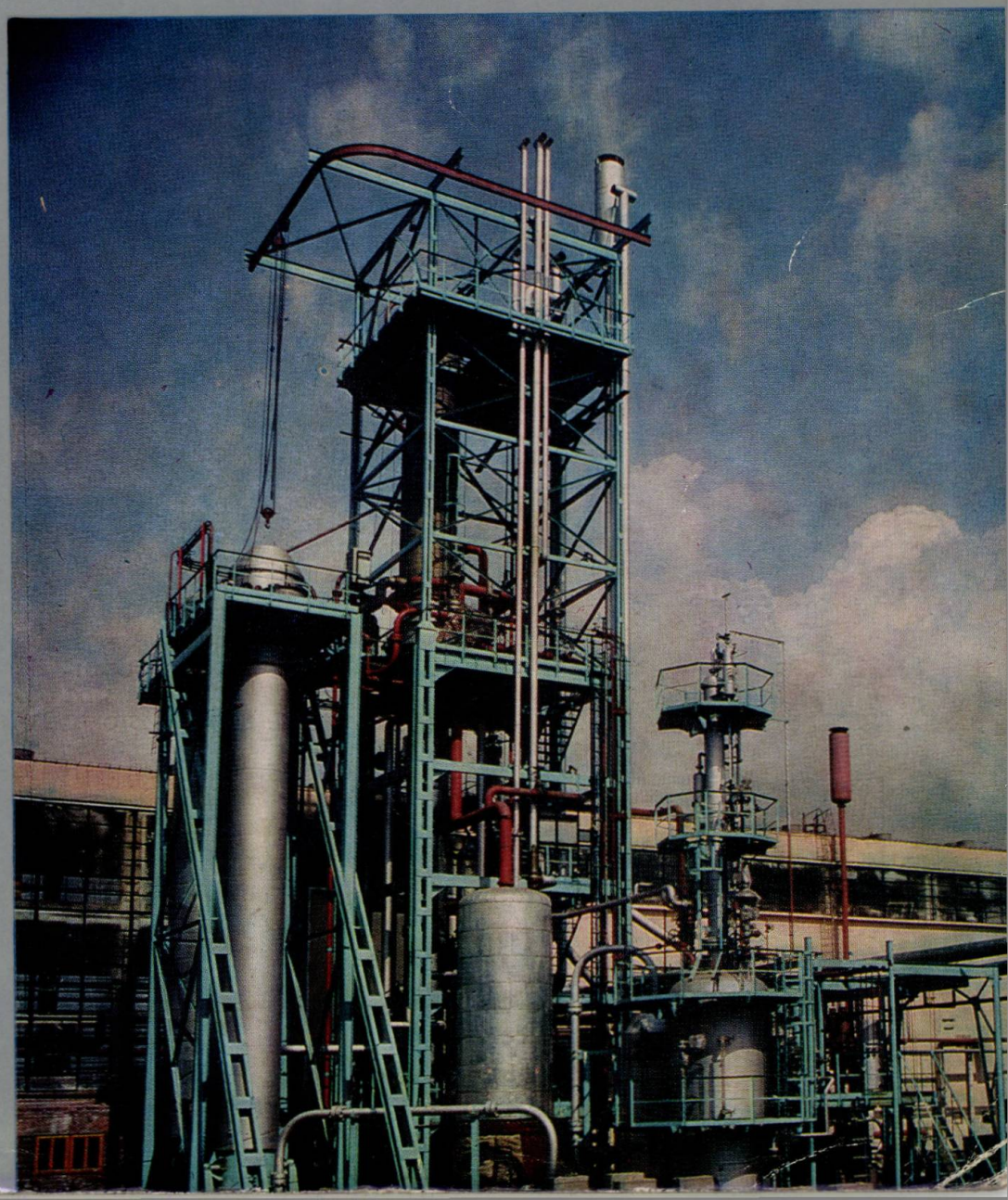
E 1446

# REVISTA DE CHIMIE

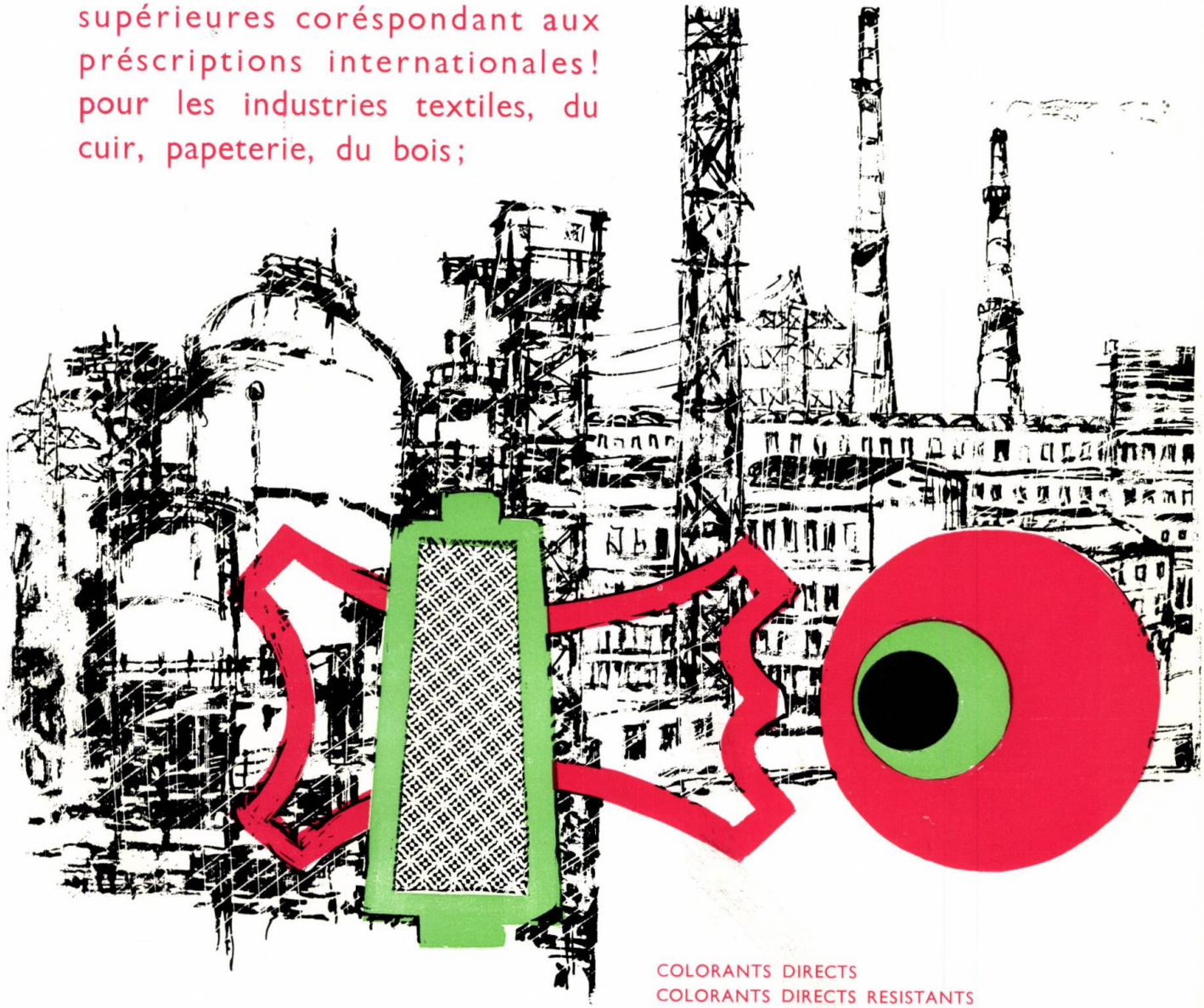
BIBLIOTECA

IANUARIE 1969
Vol. 20 p. 1—64
BUCUREŞTI
ROMÂNIA

1



Colorants roumains de qualité supérieures corèspondant aux préscriptions internationales! pour les industries textiles, du cuir, papeterie, du bois;



COLORANTS DIRECTS
COLORANTS DIRECTS RESISTANTS
COLORANTS DE SOUFRE
COMPONENTS DIAZO-AZOIQUES
COMPONENTS AZOIQUES DE COUPLACE
COLORANTS ACIDES
COLORANTS ACIDES RESISTANTS
COLORANTS AU CHROME
COLORANTS MI-LAINE
COLORANTS MI-LAINE RESISTANTS
COLORANTS DE DISPERSION
PIGMENTS ORGANIQUES POUR IMPRESSION TEXTILE
ainsi que

PIGMENTS POUR:

*VERNIS — PAINTURES — ENCRES*
*MATIERES PLASTIQUES*
*FIBRES SINTHETIQUES*

CHIMIMPORT
BUCURESTI

*Exporteurs :*

# CHIMIMPORT

BUCAREST ROUMANIE

10, Bd. Republicii Boite Poştale 525
tel. 16.06.36 telex 184 et 185

E 1446

Nr. 1
IANUARIE
VOL. 20
1 9 6 9

# REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI
INDUSTRIEI CHIMICE
ŞI AL CONSILIULUI NAŢIONAL
AL INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Cuprins


| | | |
|---|---|---|
| P. IOBI | 1—2 | Industria chimică în ritmul cincinalului |
| R. LAZĂR, F. G. COCU şi N. BĂRBULESCU | 3—10 | Cicloadiţii 1,3—Dipolare. Orientarea reacţiei de mono- şi bis-cicloadiţie 1,3 dipolară a henzonitriloxidului la norbornadienă |
| I. I. BĂDILESCU | 11—12 | Sinteza unor acizi γ-fenoxibutirici substituiţi |
| D. GRIGORIU şi M. BOGDAN | 13—18 | Aplicabilitatea unor metode pentru calculul compoziţiilor fazelor la sistemul cuaternar alchil-naftaline-alchilbenzeni-bioxid de sulf-heptan |
| FL. BUNUŞ, I. MATEI şi V. SPOREA | 19—24 | Prelucrarea alcalină a unor minereuri de uraniu |
| I. DRIMUŞ şi E. LUDOŞAN | 25—27 | Reducerea cantităţii de hidrogen dezvoltat în băile de decapare prin utilizarea inhibitorilor de coroziune |
| F. GOTHARD, C. IACOB şi G. BRASAT | 29—30 | Studiul echilibrului lichid-lichid în sistemul acetat de vinil-acrilonitril-apă |
| W. KRAFT | 31—34 | Probleme actuale ale calculaţiei preţului de cost al producţiei în industria chimică |
| S. APOSTOLACHE | 35—36 | Nomograma pentru calculul supra-puterii curentului electric la electrolize cu supratensiune |
| ST. MIHALCA şi A. BARBUŞ | 37—40 | Metode fizico-chimice de analiză pentru dozarea aurului din minereuri. Metode spectrochimice |
| M. I. IOANOVICIU | 41—42 | Analizor automat de oxigen |
| V. ILIE | 43—47 | Folosirea unor complecşi metalici ca faze staţionare în cromatografia de gaze |


## SCURTE COMUNICĂRI


I. HOGEA, V. PĂRĂUŞANU şi C. SCODIGOR: *Determinarea prin spectrofotometrie în ultraviolet a acetofenonei şi metilfenilcarbinolului, produse secundare de la oxidarea etilbenzenului* p. 10

E. AITEANU şi M. MEDIANU: *Dozarea nistatinei din drajeurile „Stamicin"* p. 28

L. BEU, A. BALOG şi F. GÖNCZY: *Metilarea unor combinaţii β-dicarbonilice* p. 28

P. ALBULESCU şi G. ANDREESCU: *Aparat pentru determinarea capacităţii de sorbţie şi desorbţie pe substanţe solide* p. 47—48

AM REŢINUT PENTRU DUMNEAVOASTRA...
49—53

DOCUMENTARE
54—57

— Tematica Revistei de Chimie, 1969
— Prezentarea manuscriselor
— Unităţi de măsură şi constante fizico-chimice


COMITETUL DE REDACŢIE
AL REVISTEI DE CHIMIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. docent ing. **E. Bratu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. **A. Constantinescu**, ing. **F. Cuiban**, ing. **A. Deaconescu**, acad. prof. dr. **C. Drăgulescu**, ing. **Gh. M. Dinu**, ing. **D. Goidea**, ing. **G. Manolescu**, acad. prof. dr. docent ing. **C. D. Neniţescu**, Laureat al Premiului de Stat. prof. dr. docent **I. V. Nicolescu**, ing. **P. Olteanu** ing. **B. Roşca**, prof. dr. docent ing. **G. Suciu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, ing. **I. Velea**, prof. dr. docent ing. **M. Zapan**.

Redactor
ing. Nelia Mihăilă

*Fotografia de pe copertă reprezintă Combinatul de îngrăşăminte azotoase - Tg. Mureş*

# UPSOM

UZINELE DE PRODUSE SODICE

OCNA MUREŞ Str. Războieni nr. 1

## livrează:

- Sodă calcinată grea, greutatea volumetrică 1 kg/l
- Sodă calcinată 98—99,5% $Na_2CO_3$
- Sodă caustică 96—98% NaOH
- Sodă caustică soluţie 39—40% NaOH
- Bicarbonat de sodiu alimentar
- Bicarbonat de sodiu farmaceutic

— Ionosil
— Sodil
— Carbonat de magneziu tehnic
— Carbonat bazic de magneziu farmaceutic
— Oxid de magneziu tehnic
— Oxid de magneziu farmaceutic

- Silicat de sodiu solid 1/2
- Silicat de sodiu solid 1/3
- Silicat de sodiu lichid densitate relativă, $d_4^{20}$ 1,36—1,38
- Silicat de sodiu lichid densitate relativă, 1,67—1,71
- Silicat de sodiu lichid densitate relativă, 1,39—1,43
- Silicat de sodiu lichid densitate relativă, 1,50—1,56
- Silicat de sodiu lichid densitate relativă, 1,47—1,50
- Clorură de calciu tehnică hidratată, 65—67%
- Clorură de calciu cristalizată.

UPSOM

# CONTENTS


P. IOBI
**Editorial** ..... 1

R. LAZĂR, F. G. COCU and N. BĂRBULESCU
**Cyclo-additions 1.3-dipolar. Orientation of the benzonitriloxide of mono- and bis-cyclo-additionn 1.3-dipolar reaction to norbornadien** ..... 3

I. I. BĂDILESCU
**Synthesis of some substitued γ-phenoxi-butiric acids** ..... 11

D. GRIGORIU and M. BOGDAN
**Applicability of some methods for computing phase composition in the quaternary system alkylnaphtalenes-alkylbenzenes-sulfur dioxide-heptane** ..... 13

FL. BUNUȘ, I. MATEI and V. SPOREA
**Alkaline processing of some uranium ores** ..... 19

I. DRIMUȘ and E. LUDOȘAN
**Use of corrosion inhibitors in pickling baths lowers the quantity of hydrogen formed** ..... 25

F. GOTHARD, C. IACOB and G. BRASAT
**Study of the liquid-liquid equilibrium in the vinyl acetate-acrylonitril-water system** ..... 29

W. KRAFT
**Present problems in the study of chemical production cost price**..... 31

S. APOSTOLACHE
**Nomogram for computing electric current extra power in electrolises with over voltage** ..... 35

ST. MIHALCA and A. BARBUȘ
**Physical-chemical methods of analysis for dosing gold in ores**..... 37

M. IOANOVICIU
**Automatic oxygen analyzor** ..... 41

V. ILIE
**Use of metallic complexes as stationary phases in gas chromatography**.... 43

SHORT COMMUNICATIONS

I. HOGEA, V. PĂRĂUȘANU and C. SCODIGOR
**Determination by spectrophotometry in ultraviolet, of acetophenone and methylphenil-carbinol, secondary products resulting from the oxidation of ethyl-benzene** ..... 10

E. AITEANU and M. MEDIANU
**Dosing Nistalin in « Stamicin » pills** 28

L. BEU, A. BALOG and F. GÖNCZY
**Methylating some β-dicarboxylic combinations** ..... 28

P. ALBULESCU and G. ANDREESCU
**Apparatus for determining the capacity of sorption and desorption on solid substances** ..... 47


R. Lazăr, F. G. Cocu and N. Bărbulescu: **Cyclo-additions 1-3-Dipolar. Orientation of the benzonitriloxyde of mono- and bis-cyclo-addition 1.3 dipolar reaction to norbornadien**

The reaction of monocycloaddition 1.3-dipolar of benzonitriloxyde to norbornadien, leads to a mixture formed of the exo-isoxazolinic monoadduct (88—90%) and the endoizoxazolinic monoadduct (10—12%).

The reaction occurs in a single stage by a concerted multicentric mechanism passing through exo-(V) or endo-(VIII) transition states whose relative stability corresponds to the experimentally determined ratio of the two isomers. The experimental results invalidate the mechanism by bi-radical intermediaries suggested by Firestone, as well as the mechanism by zwitterionic intermediaries.

The bis-cyclo-addition reaction occurs in steps, first the monoadduct and then the di-adduct bis-isoxazolinic being obtained. The 2.3-isoxazolinic cycle of the mono-adduct produces a polarization of the double $C_5-C_6$ link, so that the orientation of the cyclo-addition of the second benzonitryl oxide molecule is determined both by the steric and by an electronic factor. The influence of these two factors on the percentage contents of the four isomer di-adducts is discussed.


Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 1, p. 3
D.C. 547.582.4.542.955


D. Grigoriu and M. Bogdan: **Applicability of some methods for computing phase composition in the quaternary system alkylnaphtalenes-alkylbenzenes-sulfur dioxide-heptane**

in this paper, for a system formed of methylnaphtalene, fractions of diizopropylbenzene, sulfur dioxide and heptane, the applicability of the Hunter method is verified for computing phase composition at equilibrium, from the phase diagrams of the two heterogenous ternary mixtures which can be formed from the components mentioned.

The experimental results obtained confirm the possibility of applying this method to the system studied, thus affording knowledge of the entire range of heterogeneity for quaternary systems of this type, without resorting to the unwieldy experiments inherent to mixtures formed of four components.

The computation was also made, for the same system of the number of equilibriums required for a given separation by liquid extraction, in accordance with Alders' analytic and Treybal's graphic methods, satisfactory agreement of the results being found.


Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 1, p. 13
D.C. 541.123.4


Fl. Bunuș, I. Matei and V. Sporea: **Alkaline processing of some uranium salts**

This paper describes a series of experiments carried out on uranium ores of a basic character.

The aim was to determine the optimum conditions for attacking the ore, using the alkaline processing procedure with sodium carbonate. Following the determinations, extractions yields of a high uranium content were obtained proving the ore to be suited for industrial processing.

During the laboratory work the existence, in the solid phase, of some components having an adsorbing character was established.

The determinations made have established in particular the inefficiency of the copper-ammonia complex when used to catalyse the oxidizing reaction.


Rev. Chim. **20**, 1969, nr. **1**, p. 19
D.C. 669.822


I. Drimuș and E. Ludoșan: **Use of corrosion inhibitors in pickling baths lowers the quantity of hydrogen formed.**

Acid pickling of metals is a frequent procedure in industry. During the pickling operation, a large quantity of gases and aerosols resulting from the pickling medium and hydrogen is released. This mixture has an unfavourable action on the human organism.

This paper shows the results of work carried out in view of moderating reactions which lead to the development of gaseous hydrogen in acid pickling baths.


Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 1, p. 25
D.C. 620.197.3 :621.794.4


F. Gothatd, C. Iacob and G. Brasat: **Study of the liquid- liquid equilibrium in the vinyl acetate-acrylonitril-water system**

The liquid-liquid equilibrium was studied in the vinyl acetate-acrylonitril-water system, at 20, 40 and 50°C, an improved experimental technique being used, which allows the removal of some experimental errors.


Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 1, p. 29
D.C. 541,123.2,

# СОДЕРЖАНИЕ


П. ИОБИ
**Статья издательская..... 1**

Р. ЛАЗЭР, Ф. Г. КОКУ, и Н. БЭРБУЛЕСКУ
**1,3 дипольная циклоаддитивность. Ориентирование реакции моно и бис 1,3 дипольной циклоаддитивности бензонитрилокиси к норборнадиену ..... 3**

И. БЭДИЛЕСКУ
**Синтез ряда γ фенохсибутировых замещенных кислот..... 11**

Д. ГРИГОРИУ и М. БОГДАН
**Применяемость ряда методов по расчету состава фаз в квадратной системе алкилнафталина-алкилбензена-двуокиси серы..... 13**

Ф. БУНУШ, И. МАТЕЙ и В. СПОРЯ
**Щелочная обработка ряда ураниевых руд ..... 19**

И. ДРИМУШ и Е. ЛУДОШАН
**Применение коррозийных ингибиторов в ваниах для цротравки снижает количество выделяемого водорода ..... 25**

Ф. ГОТАРД, К. ЯКОБ и Г. БРОСАТ
**Изучение равновесия жидкость-жидкость в системе винилового ацетата-акрилнитрила-воды . 29**

В. КРАФТ
**Актуальные вопросы по изучению себестоимости химической продукции..... 31**

С. АПОСТОЛАКЕ
**Номограмма по вычислению надмощности электрического тока в электролизах с низким напряжением ..... 35**

ШТ. МИХЭИЛЭ и А. БЭРБУШ
**Физико-химические методы анализа по дозированию золота в руде..... 37**

М. ИВАНОВИЧУ
**Автоматический анализор кислорода ..... 41**

ИЛИЕ ВАСИЛЕ
**Использование ряда металлических составных со стационарными фазами в газовой хроматографии 43**

**КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ**

К. СКОДИГОР, И. ХОДЖА и В. ПЭРЭУШАНУ
**Определение путем ультрафиолетовой спектрофотометрии ацетофенона и метил-фенил-карбинола-побочных продуктов при окислении этилбензена..... 10**

Е. АИТЯНУ и М. МЕДИАНУ
**Дозирование Нистазина в пилюлях «Стамичина» ..... 28**

Л. БЕЙ, А. БАЛОГ и Ф. ГЕНЗИ
**Метилирование ряда В-дикарбоксильных соединений..... 28**

П. Албулески и Г. Андрееску
**Аппарат по определению сорбционной и десорбционной мощности при помощи твердых веществ 47**


Р. Лазэр, Ф. Г. Коку и Н. Бэрбулеску: **1,3 дипольная циклоаддитивность. Ориентирование реакции моно и бис 1,3 дипольной циклоаддитивности бензонитрилокиси к норборнадиену.**

Реакция 1,3 дипольной моноциклоаддитивности бензонитрилокиси к норборнадиену приводит к смеси образующейся из экзо-изоксазольного моноаддукта (88—90%) и из эндо-изоксазольного моноаддукта (10—12%). Реакция происходит в одном этапе, посредством концентрированного многоцентрового механизма проходящего через переходное состояние экзо (V) или эндо (VIII), относительная стабильность которых соответствует отношению которое определили опытным путем для этих двух изомеров. Опытные результаты не подтерждают механизм предложенный Фаерстоном путем двурадикальных посредников, а также и механизма цвиттерионных посредников.

Реакция бисциклоаддитивности проходит ступенчато, в начале получается моноаддукт, а потом бисозоксольный диаддукт. 2,3 изоксазольный цикл моноаддукта вызывает поляризацию двойной связи $C_5$—$C_6$, таким образом что ориентация циклоаддитивности второй молекулы бензонитриокиси определяется как стерическим так и электронным фактором. Рассматривается влияние этих двух факторов на процентное содержание четырех изомерных диаддуктов.

Rev. Chim. **20**, 1969 nr. 1, p. 3
Д.К. 547. 582. 4. 542. 955

Д. Григориу, и М. Богдан: **Применяемость ряда методов по расчету состава фаз в квадратной системе алкилнафталина-алкилбензена-двуокиси серы**

В настоящей работе проверяют в системе состоящей из метилнафталина, фракции дизопропилбензена, двуокиси серы и гептана, применяемость метода Гунтера по расчету состава фаз при равновесии по фазовым диаграммам двух гетерогенных трикомпонентных смесей, которые можно составить из вышеуказанных компонентов.

Полученные опытные результаты подтвердили возможность применения этого метода в изучаемой системе что позволяет узнать всю область гетерогенности квадратных систем этого типа, без того чтобы прибегать к трудоемким опытам требующихся для смесей состоящих из четырех компонентов. Для этой же системы произвели расчет числа необходимых равновесии для определенного отделения путем жидкой экстракции, согласно аналитического метода Алдерса и графику Трейбаля, с указанием удовлетворительного соответствия между результатами.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 1, p. 13
Д. К. 541.123.4

Ф. Бунуш, И. Матей и В. Споря: **Щелочная обработка ряда ураниевых руд**

В настоящей работе приводят ряд испытаний щелочного характера над ураниевыми рудами. Цель работы состоит в том чтобы установить оптимальные условия изъятия руды, применяя щелочной способ обработки углекислым натрием. В результате определений получили высокие выходы урания, констатируя что эту руду можно перерабатывать промышленным путем. Во время лабораторных испытаний установили наличность в твердой фазе ряда компонентов с адсорбирующей характеристикой.

Приведенные определения установили в частности несостоятельность медноаммиачного комплекса при его применении в качестве катализатора для окислительной реакции

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 1, p. 19
Д. К. 669.822

И. Дримуши и Е. Лудошан: **Применение коррозийных ингибиторов в ваннах для протравки снижает количество выделяемого водорода**

Кислотная протравка металлов является часто применяемым способом в промышленности Во время проведения операции протравки выделяется большое количество газов и аэрозолей, состоящих из протравленной среды и водорода. Эта смесь имеет неблагоприятное действие на человеческий организм.

В этом сообщении приводят результаты работ которые имели целью торможение реакции которые ведут к выделению газообразного водорода в ваннах для кислотной протравки.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 1, p. 25
Д. К. 620.197.3:621.794.4

Ф. Готард, К. Якоб, Г. Брасат: **Изучение равновесия жидкость-жидкость в системе винилового ацетата-акрилнитрила-воды.**

Изучали равновесие жидкость-жидкость в системе винилового ацетата-акрилнитрила-воды при температуре в 20, 40 и 50°С применяя улучшенную опытную технику, которая дает возможность исключить ряд ошибок при опытах.

Rev. Chim. **20**, 1969. nr. 1, p. 29
Д. К. 541.123.2

# INHALT


P. IOBI
**Leitartikel** ..... 1

R. LAZĂR, F. G. COCU und N. BĂRBULESCU
**Dipolar — 1,3 — Zykloadditionen. Ausrischtung der Mono- und Bis- Reaktion der Dipolar-1,3-Zykloaddition des Benzonitriloxyds bei Norbornadien**..... 3

I. BĂDILESCU
**Synthese einiger substituierter γ-Phenoxybutil → Säuren** ..... 11

D. GRIGORIU und M. BOGDAN
**Anwendungsmöglichkeit einiger Methoden zur Berechnung der Phasenzusammensetzung beim quaternären System Alkynaphtaline-Alkybenzole-Schwefeldioxid-Heptan** ..... 13

FL. BUNUŞ, I. MATEI und V. SPOREA
**Alkalische Aufbereitung einiger Uraniumerze** ..... 19

I. DRIMUŞ und E. LUDOŞAN
**Die Verwendung der korrosionshemmenden Stoffe in den Beizenbädern verringert die Menge des entwickelten Wasserstoffs** 25

F. GOTHAARD, C. IACOB und G. BRASAT
**Studie des Flüssig-flüssig-Gleichgewichts im System Vinylazetat — Akrylnitril — Wasser** ..... 29

W. KRAFT
**Gegenwartsprobleme in der Untersuchung des Selbstkostenpreises in der chemischen Produktion** ..... 31

S. APOSTOLACHE
**Nomogramm für die Berechnung der Überleistung des Kraftstroms bei Elektrolysen mit Überspannung** ..... 35

ST. MIHALCA und A. BĂRBUŞ
**Physikalisch-chemische Analyserverfahren für die Bestimmung des Golds in Erzen. Spektrochemische Verfahren** .... 37

M. IOANOVICIU
**Automatischer Sauerstoffanalysator** 41

V. ILIE
**Verwendung einiger metallischen Komplexe als Stationärphase in der Gaschromatographie** ..... 43

KURZREFERATE

I. HOGEA,
V. PĂRĂUŞANU und C. SCODIGOR
**Bestimmung des Acetophenons und Methylphenylkarbinols (Nebenprodukte von Äthylbenzenoxydation), in Ultraviolet, durch Spektrophotometrie** ..... 10

E. AITEANU und M. MEDIANU
**Bestimmung des Nistatins in „Stamicin"-Dragees** ..... 28

L. BEU, A. BALOG und F. GÖNCZY
**Methylierung einiger β-Dikarbonyl-Verbindungen** ..... 28

P. ALBULESCU und G. ANDREESCU
**Apparat zur Bestimmung der Sorptions- und Desorptionskapazität auf soliden Stoffen** ..... 47


R. Lazăr, F. G. Cocu und N. Bărbulescu: **Dipolar-1.3- Zykloadditionen- Ausrichtung der Mono-und Bis-Reaktion der Dipolar-1,3- Zykloaddition des Benzonitriloxyds bei Norbornadien**

Die 1, 3-Dipolar-Monozykloaddition-Reaktion des Benzonitriloxyd bei Norhornadien führt zu einem Gemisch, bestehend aus dem exo-izoxasolinischen Monoaddukt (88—90%) und dem endo-izoxasolinischen Monoaddukt (10—12%).
Reaktion erfolgt in einer einzigen Etappe durch einen konzentrierten mehrzentrischen Mechanismus und durchläuft Übergangszustände in Exo (V) und Endo (VIII), deren relative Stabilität dem experimental bestimmten Verhältnis der beiden Isomere entspricht. Die Versuchsergebnisse bestätigen den Vorgang durch die von Fireston vorgeschlagenen Doppelwurzel-Zwischenstoffe, wie auch den Prozess durch zwitterionische Zwischenstoffe.
Die Reaktion der Bis-Zykloaddition erfolgt stufenförmig, wobei zunächst das bis-isoxasolinische Monoaddukt und anschliessend das Diaddukt anfällt. Der 2,3-isoxasolinische Zyklus des Monoaddukts bewirkt eine Polarisation der Doppelverbindung $C_5—C_6$, womit die Ausrichtung der Zykloaddition der zweiten Bezonitriloxydmolekül, sowohl vom sterischen Faktor als auch dem elektronischen Faktor bestimmt ist. Es wird der Einfluss dieser zwei Faktoren auf den prozentuellen Inhalt der vier Isomerdiaddukte erörtert.


Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 1, p. 3
D.K. 547.582.4.542.955.


D. Grigoriu und M. Bogdan: **Anwendungsmöglichkeit einiger Methoden zur Berechnung der Phasenzusammensetzung beim quaternären System Alkynaphtaline — Alkybenzole — Schwefeldioxyd — Heptan**

An einem System, bestehend aus Methylnaphtalin, Düsopropylenbezolfraktion, Schwefeldioxyd und Heptan wird die Anwendbarkeit des Hunter-Verfahrens für die Berechnung der Phasenzusammensetzung im Phasendiagramm der beiden heterogenen Ternärgemische, die aus den erwähnten Komponenten gebildet werden können, dragelegt.
Die Versuchsergebnisse bestätigen die Möglichkeit, diese Methode im Falle des untersuchten Systems anzuwenden, wodurch der gesamte Heterogenitätsbereich der quaternären Systeme dieses Types erkannt wird, ohne zu den schwerfälligen Versuchen für die aus vier Komponenten gebildeten Gemische zu greifen Für das gleiche System wurde auch die Zahl der notwendigen Gleichgewichtsverhältnisse für eine gewisse Trennung durch die flüssige Extraktion nach dem analytischen Alders-Verfahren und dem graphischen Treybal Verfahren berechnet und eine entsprechende Konkordanz der Ergebnisse erzielt.


Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 1, p. 13
D.K. 541. 123.4


Fl. Bunuş, I. Matei und V. Sporea: **Alkalische Aufbereitung einiger Uraniumerze**

Die Verfasser unternahmen eine Reihe von Versuchen an Hand von Uraniumerzen mit basischem Charakter.
Die Versuche waren darauf ausgerichtet die Optimalbedingungen für den Erzaufschluss festzulegen, wofür das alkalische Verfahren für die Aufbereitung mit Natriumkarbonat angewandt wurde. Auf diese Weise wurde eine hohe Uraniumausbeute erzielt und auf die industrielle Anwendung des Verfahrens hingewiesen.
Im Laufe der Laboratirumsarbeiten wurde das Vorhandensein einiger Komponenten mit adsorbanter Charakter in der soliden Phase nachgewiesen.
Gleichzeitig wurde die Unwirksamkeit des Kupfer-Ammoniak-Komplexes als Katalysator der Oxydationsreaktakion festgestellt.


Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 1, p. 19
D.K. 669.822


I. Drimuş und E. Ludoşan: **Die Verwendung der korrosionshemmenden Stoffe in den Beizenbädern verringert die Menge des entwickelten Wassestoffs**

Das Säurebeizen der Metalle ist ein, in der Industrie häufig angewandtes Verfahren. Während des Beizens wird eine grosse Menge von Gasen und Aerosolen entwickelt, die aus Bestandteilen der Beize und Wasserstoff gebildet wird. Dieses Gemisch weist für den Menschen eine gesundheitsschädliche Wirkung auf.
Die Verfasser legen die Ergebnisse ihrer Arbeiten im Hinblick auf die Dämpfung der Reaktionen, die zur Entwicklung des gasförmigen Wasserstoffs in saueren Beizenbäder führen dar.


Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 1, p. 25
D.K. 620.197.3:621. 794.4


F. Gothard, C. Iacob und G. Brasat: **Studie des Flüssg-flüssig-Gleichgewichts im System Vinylazetat — Akrylnitril — Wasser**

Es wurde das Flüssig-flüssig-Gleichgewicht im System Vinylazetat — Akrylnitril — Wasser bei einer Temperatur von 20, 40, und 50°C mit Hilfe einer verbesserten Experimentaltechnik untersucht, die die Ausschaltung der Versuchsfehler ermöglicht.


Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 1, p. 29
D.K. 541.123.2.

# SOMMAIRE


P. IOBI
**Editorial** ..... 1

R. LAZR, F. G. COCU et N. BĂRBULESCU
**Cycloadditions 1,3-dipolaires. Orientation de la réaction de mono- et bis-cycloaddition 1,3-dipolaire du benzonitriloxyde à la norbornadiène** ..... 3

I. BĂDILESCU
**Synthése de certains acides γ-phénoxibutiriques substitués** ..... 11

D. GRIGORIU et M. BOGDAN
**L'applicabilité de certaines méthodes pour le calcul de la composition des phases dans le système quaternaire alkylnaphtaline-alkylbenzène-bioxyde de soufre-heptane** 13

FL. BUNUŞ, I. MATEI et V. SPOREA
**L'usinage alcalin de certains minerais d'uranium** ..... 19

I. DRIMUŞ et E. LUDOŞAN
**L'utilisation des inhibiteurs de la corrosion dans les bains de décapage, diminue la quantité d'hydrogène formé** ..... 25

F. GOTHARD, C. IACOB et G. BRASAT
**Étude de l'équilibre liquide-liquide dans le système acétate de vinyl-acrylonitril-eau.** ..... 29

W. KRAFT
**Problèmes actuels dans l'étude du prix de revient de la production chimique** 31

S. APOSTOLACHE
**Nomogramme pour le calcul de l'excès de puissance du courant électrique dans les électrolyses à surtension** ..... 35

ST. MIHALCA et A. BARBUŞ
**Méthodes physico-chimiques d'analyse pour le dosage de l'or des minerais**..... 37

M. IOANOVICIU
**Analyseur automatique d'oxygène** 41

V. ILIE
**L'utilisation de certains complexes métalliques comme phases stationnaires dans la chromatographie de gaz**..... 43

COURTES COMMUNICATIONS

I. HOGEA, V. PĂRĂUŞANU et C. SCODIGOR
**Détermination par spectrophotométrie en ultra-violet, de l'acétophénone et du méthyl-phénil-carbinol, produits secondaires provenant de l'oxydation de l'éthyl-benzène** ..... 10

E. AITEANU et M. MEDIANU
**Dosage de la Nistaline des dragées « Stamicin »** ..... 28

L. BEU, A. BALOG et F. GÖNCZY
**Méthylage de certaines combinaisons β-dicarboxyliques** ..... 28

P. ALBULESCU et G. ANDREESCU
**Appareil servant à déterminer la capacité de sorption et désorption sur des substances solides** ..... 47


R. Lazăr, F. G. Cocu et N. Bărbulescu: **Cycloaditions 1,3-dipolaires. Orientation de la réaction de mono et bis-cycloadditin 1,3-dipolaire du benzonitriloxyde à la norbornadiène**


La réaction de la monocycloadition 1,3-dipolaires du benzonitriloxyde à la norbornadiène aboutit à un mélange formé de monoadduction exo-isoxazolinique (88–90%) et de monoadduction endoisoxazolinique (10–12%).

La réaction a lieu en une seule étape par un mécanisme multicentrique concerté passant par des états de transtition exo-(V) ou endo(VIII) dont la stabilité relative correspond au rapport des deux isomères, déterminé expérimentalement. Les résultats expérimentaux infirment le mécanisme par intermédiaires bi-radicaux proposés par Firestone, ainsi que le mécanisme par intermédiaires zwitterioniques. La réaction de bis-cycloaditions a lieu par étapes, une mono-adduction, tout d'abord, et ensuite une di-adduction bis-isoxazolonique étant obtenues. Le caycle 2,3-isoxazolonique de la monoadduction produit une polarisation du double lien $C_5-C_6$, de sorte que l'orientation de la cycloadition de la seconde molécule de benzonitriloxyde est déterminée autant par le facteur stérique que par un facteur électronique. On discute l'influence de ces deux facteurs sur le contenu, en pourcentage, des quatre diadductions isométriques.



Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 1, p. 3
C.D. 547.582.4.542.955


D. Grigoriu et M. Bogdan, **L'applicabilité de certaines méthodes pour le calcul de la composition des phases dans le système quaternaire alkylnaphtaline- alkylbenzène — bioxyde de soufre-heptane**


Les auteurs ont vérifié dans un système de méthylnaphtaline, d'une fraction de diisopropylbenzène, de bioxyde de soufre et d'heptane, l'applicabilité de la méthode de Hunter pour le calcul de la composition des phases en équilibre à partir des diagrammes de phase des deux mélanges hétérogènes qu'on peut former des composants mentionnés. Les résultats expérimentaux obtenus confirment la possibilité d'appliquer cette méthode au système étudié, ce qui permet la connaissance de tout le domaine d'hétérogénité des systèmes quaternaires de ce type sans recourir à des expérimentations compliquées afférentes aux mélanges formés de quatre composants. Pour le même système, on a calculé aussi le nombre d'équilibres nécessaires pour une séparation par extraction liquide donnée, selon la méthode analytique de Alders et celle graphique de Treybal. On a trouvé une concordance satisfaisante entre les résultats.



Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 1, p. 13
C.D. 541. 123.4


Fl. Bunuş, I. Matei et V. Sporea: **L'usinage alcalin de certaines minerais d'uranium**


Les auteurs ont effectué une série d'expériences sur des minerais d'uranium à caractère basique. Le but des recherches a été d'établir les conditions optima d'attaque du minerai, en utilisant le procédé alcalin d'usinage par le carbonate de sodium. Par suite des déterminations on a obtenu des rende ments élevés dans l'extraction d'uranium, de sorte que le minerai se prête au travail industriel. Au cours des travaux de laboratoire on a établi l'existence dans la phase solide de certains composants à caractère adsorbant. Les déterminations ont démontré en particulier l'inefficacité du complexe cuproammoniacal utilisé à la catalyse de la réaction d'oxydation.



Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 1, p. 19
C.D. 669. 822


I. Drimuş et E. Ludoşan: **L'Utilisation des inhibiteurs de la corrosion dans les bains de décapage reduit la quantité d'hydrogène formé**


Le décapage acide des métaux est un procédé fréquemment pratiqué dans l'industrie. Au cours de l'opération de décapage il se dégage und grande quantité de gaz et d'aérosols formée par le milieu décapant et l'hydrogène. Ce mélange a une action défavorable sur l'organisme humain. Dans l'articl sont présentés les résultats des travaux ayant pour but le freinage des réactions qui conduisenà la formation de l'hydrogène gazeux dans les bains acides de décapage.



Rev. Chim. 20, 1969, nr. 1, p. 25
C.D. 620.197.3:621.794.4


F. Gothard, C. Iacov et G. Brasat: **Etude de l'equilibre liquide-liquide dans le systeme acetate de vynil-acrylonitril-eau**


On a étudié l'équilibre liquide-liquide dans le système acétate de vynil-acrylonitril-eau aux températures de 20, 40 et 50°C, en utilisant une technique expérimentale améliorée qui permet de supprimer certaines erreurs expérimentales.



Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 1, p. 29
C.D. 541.123.2

P. Jobi

ORSZÁGOS SZÉCHÉNYI KÖNYVTÁR 1969

# INDUSTRIA CHIMICĂ ÎN RITMUL CINCINALULUI

Îndeplinirea cu succes a planului economiei naționale în cel de-al treilea an al cincinalului a confirmat încă o dată caracterul științific și realist al programului de dezvoltare multilaterală și armonioasă a întregii economii stabilit de Congresul al IX-lea al Partidului Comunist Român și hotărîrea oamenilor muncii de a transforma în realitate perspectivele deschise de directivele congresului.

Industria chimică, fiind una dintre principalele furnizoare de materii prime pentru celelalte ramuri industriale și de produse chimice pentru chimizarea proceselor de producție și a agriculturii, ocupă un loc deosebit de important în ansamblul dezvoltării industriale a țării. Acest rol este asigurat de alocarea în fiecare an a unor însemnate surse materiale și financiare, care contribuie la crearea unei puternice și moderne baze tehnice pentru industria chimică. Apreciind succesele obținute de poporul nostru în îndeplinirea planului, tovarășul secretar general al partidului Nicolae Ceaușescu arată în cuvîntul său la Plenara Comitetului Central al Partidului Comunist Român, din 16—17 decembrie 1968, că: „bilanțul primilor trei ani confirmă în mod strălucit justețea politicii economice a partidului nostru, demonstrează că mergem pe un drum bun — drumul progresului neîntrerupt al patriei". La acest bilanț o contribuție deosebită au adus și lucrătorii din industria chimică, realizînd în primii trei ani ai cincinalului o producție globală, peste prevederile planului, de aproape 1,7 miliarde lei și peste 600 mil. lei beneficii suplimentare. Ritmul mediu anual de creștere a producției globale în industria chimică realizat în această perioadă este de 20%, superior prevederilor Directivelor Congresului al IX-lea al Partidului Comunist Român. Peste 70% din sporul de producție din primii trei ani ai cincinalului s-a realizat pe seama creșterii productivității muncii.

Realizările anului 1968 au adus un aport esențial în obținerea unui ritm ridicat de dezvoltare a industriei chimice pe întreaga perioadă care a trecut din actualul cincinal. Îndeplinirea planului de stat pe industria chimică, cu zece zile mai devreme, depășirea planului producției globable cu aproape 950 mil. lei și a planului de beneficii cu circa 270 mil. lei s-au adăugat succeselor obținute în anul 1968 pe întreaga economie națională.

Rezultatele obținute sînt urmarea unei mai bune organizări a activității întreprinderilor în direcția folosirii mai raționale a capacităților existente, atingerii parametrilor proiectați la unele instalații cu pondere mare în planul de producție, folosirii mai eficiente a experienței obținute în cercetare și proiectare în punerea în funcțiune și exploatare a instalațiilor. Industria chimică a dat economiei naționale în anul 1968, peste prevederile planului, aproape 1 200 t policlorură de vinil peste 550 t polietilenă, 625 t polistiren, peste 2 200 t fenol, aproape 800 t negru de fum, 100 t fibre melana, peste 230 t cauciuc sintetic, 760 t cupru de convertizor, peste 2 800 t zinc, 274 t aluminiu etc.

Intrarea în funcțiune a 51 de noi capacități de producție printre care, instalația de amoniac și azotat de amoniu de la Combinatul de îngrășăminte azotoase — Tîrgu Mureș, instalația de 66 000 t/an hîrtie, Combinatul de celuloză și hîrtie — Suceava, instalația de 25 000 t/an fenol și respectiv 15 000 t/an acetonă de la Combinatul petrochimic-Ploiești, 180 000 t/an sodă calcinată la Uzina Govora, instalația de sodă electrolitică de 60 000 t/an din cadrul Combinatului chimic — Rîmnicu Vîlcea, noua linie de 25 000 t/an aluminiu Slatina etc. au mărit baza tehnică a industriei noastre chimice pentru valorificarea complexă a bazei de materii prime și diversificarea producției chimice. Peste 26% din producția globală a industriei chimice a fost realizată în sectorul petrochimic, unde au fost îndreptate principalele eforturi de dezvoltare oferindu-se în acest fel cele mai mari posibilități de valorificare cu o eficiență economică sporită a bazei de materii prime existente.

Depășirea sarcinilor de producție și creșterea disponibilului pentru export, îmbunătățirea calității producției ca urmare a contribuției adusă de unitățile de cercetare și de colectivele tehnice din întreprinderi au asigurat o creștere a exportului cu 19,6% față de realizările anului 1967. În comparație cu anul 1967 s-au exportat în plus peste 85 000 t sodă calcinată, 9 000 t fenol, 2 000 t negru de fum, 18 000 t aluminiu, peste 140 000 bucăți anvelope. Sarcinile stabilite pentru industria chimică pentru anul 1969 se înscriu în continuare pe linia dezvoltării într-un ritm superior celorlalte ramuri industriale. Reprezentînd aproape 12% din producția globală industrială a țării, sarcinile pentru anul 1969, ale industriei chimice, reprezintă la producția globală o creștere de 17,7% față de realizările anului 1968. Acest nivel asigură pentru perioada anilor 1966—1969 un ritm mediu anual de creștere a producției globale de 19,8% față de 18,5% prevăzut în Directivele Congresului al IX-lea al Partidului Comunist Român.

Nivelul productivității muncii pe anul 1969 se situează peste prevederile cincinalului, reprezentînd o creștere de 8,8% față de realizările anului 1968. Numai prin aplicarea studiilor întocmite în cadrul acțiunii de organizare superioară a producției și a muncii se poate prevedea obținerea unei producții suplimentare de aproape un miliard lei.

În anul 1969 industria chimică va produce pentru nevoile proprii și pentru celelalte sectoare ale economiei naționale, în comparație cu anul 1968 mai mult cu 26% sodă calcinată, 65 000 t acid sulfuric, peste 28% materiale plastice și rășini sintetice, cu 11% hîrtie, 13% sodă caustică, 40% îngrășăminte, 30% fenol, 78% polietilenă,

33% polistiren, 150% acid acetic etc. Se va lărgi considerabil gama sortimentelor la produsele prelucrate din materiale plastice în special pentru a răspunde necesităților industriei noastre constructoare de mașini, industriei electrotehnice, construcțiilor și agriculturii.

Pe linia diversificării producției chimice, anul 1969 se va înscrie ca un prim an de realizare a unor importante produse, printre care fibrele poliesterice, alcooli superiori, plastifianți pe bază de octanol etc.

Un rol deosebit în realizarea nivelurilor de producție stabilite prin planul cincinal atît pentru anul 1969, cît și pentru anul 1970 îl are programul de investiții. În cursul acestui an urmează să intre în funcțiune peste 52 de noi capacități de producție și să înceapă lucrările la 60 de obiective noi. Dintre instalațiile care vor intra în funcțiune o contribuție importantă la realizarea planului de producție pe anul 1969 o vor aduce instalațiile de piroliză, polietilenă și acrilonitril de pe platforma petrochimică Pitești, de policlorură de vinil, alcooli oxo și produsul lindan de la Combinatul chimic — Rîmnicu Vîlcea, instalația de dimetiltereftalat de la Combinatul petrochimic — Ploiești și Fabrica de fibre poliesterice de la Iași, cele două unități de îngrășăminte cu azot de la Craiova și Turnu-Măgurele, cu o capacitate anuală de 300 000 t azotat de amoniu și 300 000 t uree fiecare.

Darea în funcțiune a acestor instalații, majoritatea dintre ele bazate pe o tehnologie și o tehnică industrială nouă, impune mobilizarea colectivă a eforturilor specialiștilor din unități, a proiectanților, a cadrelor de cercetare din institute și laboratoarele uzinale, pentru soluționarea operativă și eficientă a problemelor inerente care se vor ridica în perioada probelor tehnologice și după intrarea în funcțiune. Experiența obținută de lucrătorii din industria chimică prin darea în funcțiune a instalațiilor, confirmată și de rezultatele obținute în instalațiile intrate în funcțiune în cursul anului trecut, competența tehnică și organizatorică a colectivelor de conducere din aceste noi unități îndreptățesc convingerea că trecerea în producție a noilor obiective nu va ridica probleme deosebite care să împiedice realizarea sarcinilor și angajamentelor luate.

Printre preocupările principale ale lucrătorilor din industria chimică legate de asigurarea condițiilor tehnice și materiale pentru realizarea și depășirea planului se situează, și în acest an, reducerea termenelor de atingere a parametrilor proiectați în instalațiile noi. Numărul mare de instalații care intră în funcțiune în fiecare an, în industria chimică, ca urmare a programului vast de dezvoltare stabilit de partid, face din problema realizării parametrilor proiectați o condiție esențială pentru îndeplinirea sarcinilor în anul de plan și în perspectivă. Experiența anilor trecuți a arătat că fără participarea specialiștilor din cercetare, proiectare și exploatare nu se poate îndeplini acest imperativ de mare actualitate pentru creșterea eficienței economice, nu se poate ține în pas cu tehnica mondială întregul potențial tehnic al industriei noastre chimice.

Realizarea sarcinilor imediate și a celor legate de dezvoltarea în perspectivă a industriei chimice, cu participarea din ce în ce mai largă a cercetării și proiectării atît pentru rezolvarea pe baza tehnologiilor proprii și a celor asimilate a programului de perspectivă, cît și pentru adaptarea mai rapidă a tehnologiilor și tehnicii existente la nivelul ultimelor realizări obținute pe plan mondial, constituie singura cale care asigură menținerea produselor noastre în competiție pe piața externă.

Planul de stat pentru activitatea de cercetare, din cadrul industriei chimice, prevede peste 40 de teme în diverse domenii impuse de necesitățile economiei naționale la care se adaugă un număr mult mai mare de sarcini departamentale. Cercetările cuprinse în planul acestui an vor duce la realizarea unor tehnologii pe baza cărora se vor reduce unele importuri, vor permite realizarea în țară a 22 de instalații a căror valoare de investiții depășește 2,5 miliarde lei. O importanță deosebită se va acorda valorificării de noi surse de materii prime indigene, obținerii de noi tipuri de îngrășăminte complexe și insecticide, materiale de înaltă puritate pentru industria electrotehnică, materiale noi pentru protecția împotriva coroziunii, lacuri și vopsele speciale, elemente din materiale plastice pentru construcții, utilaje chimice noi etc. Purificarea apelor reziduale care la diversitatea și ritmul actual de dezvoltare al industriei chimice ridică probleme deosebite își poate găsi rezolvarea numai printr-o cercetare laborioasă desfășurată într-un cadru organizat corespunzător.

Un aport deosebit la dezvoltarea industriei chimice îl va aduce cercetarea și proiectarea proprie pentru asimilarea în țară a unor tehnologii și instalații complexe. Pentru înfăptuirea acestui obiectiv este necesară realizarea unei colaborări mai strînse între cercetare și proiectare.

Lărgirea bazei materiale a unităților de cercetare specializate și a laboratoarelor uzinale, atragerea în acest sector a celor mai valoroase cadre pentru munca de concepție vor asigura cercetărilor din industria chimică, un nivel tehnic corespunzător aportului hotărîtor pe care aceștia sînt chemați să-l aducă la sporirea ritmului de dezvoltare a acestei ramuri industriale.

△ △ △

R. Lazăr, F. G. Cocu și N. Bărbulescu

# CICLOADIȚII 1,3-DIPOLARE

## Orientarea reacției de mono și bis-cicloadiție 1,3-dipolară a benzonitriloxidului la norbornadienă

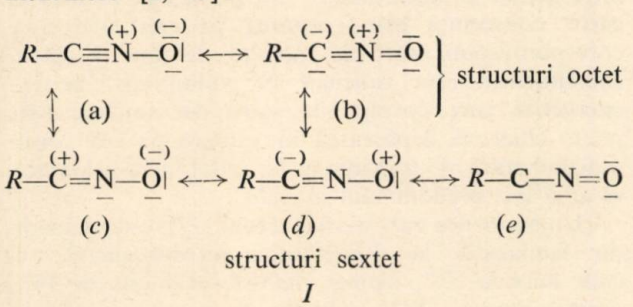
Reacțiile de cicloadiție 1,3-dipolară atrag în ultima vreme, un număr tot mai mare de cercetători, mai ales în urma rezultatelor remarcabile obținute de școala profesorului Huisgen în acest domeniu [1—7].

Numărul mare de dipoli-1,3 și dipolarofile studiate sistematic, a permis delimitarea domeniului de aplicabilitate al acestor reacții precum și elucidarea multor aspecte legate de mecanismul lor.

Cicloadițiile 1,3-dipolare la legături multiple decurg într-o singură etapă, după un mecanism multicentric concertat ale cărui principii au fost stabilite cu claritate de Huisgen într-o serie de lucrări [1—7] și aprofundate recent [9] în replica dată mecanismului în două etape trecînd prin „intermediari biradicalici cu spini cuplați", propus de Firestone [8].

Benzonitriloxidul este unul dintre dipolii-1,3 cu reactivitate deosebită în reacțiile de cicloadiție 1,3-dipolară la duble legături dipolarofile [10]. Utilizarea lui în reacțiile de cicloadiție la norbornadienă studiate anterior în laboratorul nostru [11, 12], permite elucidarea unor aspecte interesante legate de influența factorilor de orientare steric și electronic, în cursul reacției.

Structura nitril-N-oxizilor este considerată ca un hibrid de rezonanță între mai multe structuri limită mezomere [2, 13]:



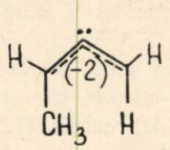

*I*

Sarcina negativă formală, putînd fi distribuită atît la un capăt al dipolului-1,3 cît și la celălalt, este greu de atribuit moleculei de nitriloxid un capăt electrofil și altul nucleofil. Pornind de la valorile relativ mici ale momentelor de dipol ale multor dipoli-1,3, ca și de la efectele de solvent mici asupra constantelor de viteză a reacțiilor de cicloadiție 1,3-dipolară, Firestone [8] reprezintă dipolii-1,3 printr-o structură biradicalică, cu spini cuplați. Huisgen [9] infirmă, însă, o astfel de structură cu argumente decisive bazate pe teoria clasică a rezonanței și descrierea prin orbitali moleculari a dipolilor-1,3.

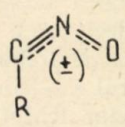
Prin analogie cu anionul alilic izoelectronic, toți dipolii-1,3, conțin patru electroni $\pi$ distribuiți în trei orbitali *p* paraleli [6—9]. În cazul moleculei de benzonitriloxid, acești trei orbitali *p*, vor tinde să fie paraleli cu orbitalii $\pi$ ai nucleului aromatic, rezultînd un orbital molecular extins.

Cicloadiția nitriloxidului prin mecanism multicentric concertat, presupune o îndoire a dipolului său, îndoire care nu poate fi redată prin structurile octatet (Ia și Ib) care, după Grundmann [14], ar fi favorizate în starea fundamentală.

După calculele lui Hoffmann și Olofson [15], dianionii alenici adoptă configurații plane îndoite de tipul *II*, avînd structură electronică foarte asemănătoare cu cea a anionului alilic; într-o asemenea structură doi electroni sînt localizați la atomul central și în planul moleculei, permițînd ca patru electroni să fie plasați într-un sistem alilic $\pi$ delocalizat.




*II*



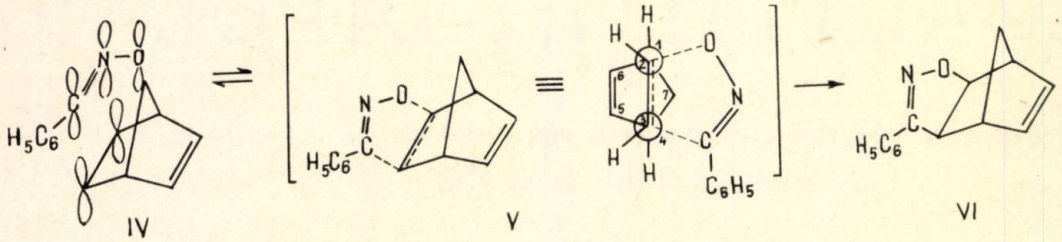

*III*

În mod similar, structurile sextet (*Ic* și *Id*) ale nitriloxidului, vor adopta o configurație plană îndoită (*III*), avînd un dublet de electroni localizat la azot. Probabil că o dată cu formarea complexului de orientare dintre nitriloxid și dipolarofilă are loc o trecere de la structurile octet lineare (*Ia* și *Ib*) la structurile sextet îndoite (*Ic* și *Id*) care participă efectiv la reacția de cicloadiție.

La cicloadiția 1,3-dipolară a benzonitriloxidului la duble legături dipolarofile, participă (4 + 2) electroni $\pi$, de unde rezultă că reacția este permisă termic conform regulilor de selecție date de Hoffmann și Woodward [16—18] pentru reacțiile de cicloadiție concertate. Se obține inițial un complex de orientare în care dipolul-1,3 al benzonitriloxidului și dipolarofila sînt dispuse în două plane paralele suprapuse [9, 17], astfel încît întrepătrunderea orbitalilor să fie maximă.

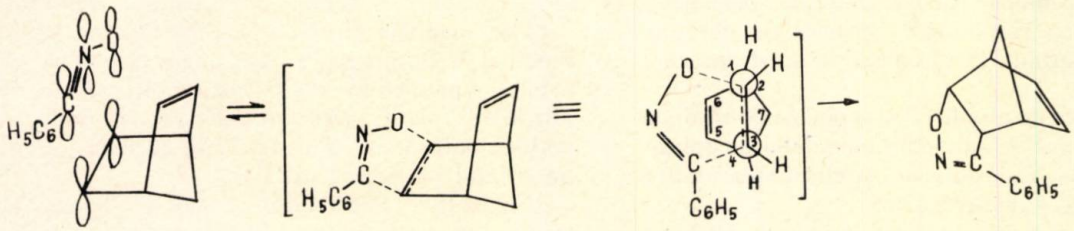
În reacția de monocicloadiție a benzonitriloxidului la norbornadienă sînt posibili doi complecși de orientare (*IV* și *VII*), după cum atacul dipolului-1,3 are

loc în *exo* sau în *endo* față de puntea metilenică. Acestor complecși de orientare le corespund stări de tranziție distincte (*V* și *VIII*) care conduc respectiv, la monoaduct *exo*- (*VI*) sau *endo*-izoxazolinic (*IX*) (schemele 1 și 2).



IV V VI

Schema 1



VII VIII IX

Schema 2

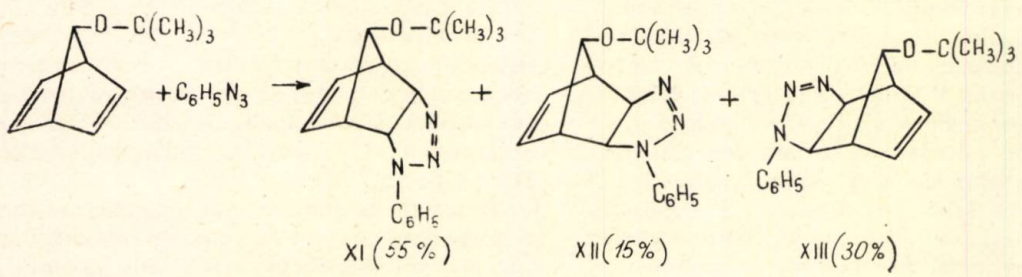
Este evident că stabilitatea stărilor de tranziție *V* și *VIII* va fi net diferită; în starea de tranziție *VIII*, noile legături care se formează posedă o conformație quasi-eclipsată cu legăturile $C_1 - C_6$ și respectiv, $C_4 - C_5$, în timp ce în starea de tranziție V se găsesc într-o conformație intercalată cu legăturile $C_1 - C_7$ și respectiv $C_4 - C_7$. Datorită repulsiilor sterice care se manifestă în structurile quasi-eclipsate de tipul *VIII*, stabilitatea acestei stări de tranziție va fi mult mai mică decît cea a stării de tranziție *V* și în consecință, din reacție trebuie să se obțină în mod preferențial izomerul *exo*-izoxazolinic *VI*. Într-adevăr, din studiul spectrelor RMN ale produselor de reacție [12] s-a calculat un conținut procentual de 88—90% izomer exo (*VI*) și 10—12% izomer *endo*. Prin urmare, cicloadiția benzonitriloxidului la norbornadienă prezintă stereospecificitate *cis* dar nu este orientată *exclusiv*, ci numai *preferențial* în *exo*, obținîndu-se și un procent important de izomer *endo*. Deși formarea izomerului *endo* implică depășirea unei bariere energetice mult mai mari, procentul de 10—12% din acest izomer, dovedește că există un număr de molecule suficient de bogate în energie pentru a depăși această barieră.

În reacțiile de cicloadiție 1,3-dipolară la norbornen sau norbornadienă a altor dipoli-1,3 ca: difenilnitrilimina [19, 20], fenilazida [5], azometinilidele [21] sau nitronele [22, 23] și chiar a unor dipoli-1,4 ca esterul azo-dicarboxilic [24] sau tiobenzoil-izocianatul [25], s-a stabilit că monoaducții posedă configurație *exo*, respectînd regula *exo*-adiției dată de A l d e r și S t e i n [26]. Deși în aceste reacții nu au fost puși în evidență monoaducții izomeri cu configurație endo, prezența lor printre produșii finali de reacție este foarte probabilă.

Deoarece formarea izomerilor *endo* în aceste reacții implică trecerea prin stări de tranziție similare cu *VIII*, conținutul lor procentual va fi mult mai mic în raport cu izomerii *exo*. Este posibil ca în timpul operațiilor de purificare a monoaductului, procentul de izomer *endo* să scadă și mai mult, făcînd practic imposibilă punerea lui în evidență chiar și prin spectrele RMN.

În cazul norbornadienelor substituite la puntea metilenică în *sin* față de dubla legătură care participă la cicloadiție, atacul *exo* al dipolului-1,3 implică apariția unor puternice forțe de repulsie de nelegătură între acesta și substituentul din puntea metilenică, a căror consecință este creșterea barierei energetice corespunzătoare stării de tranziție de tipul *V*. Dacă substituentul este suficient de voluminos, bariera energetică care corespunde stării de tranziție *exo*, poate chiar să depășească în valoare pe cea corespunzînd stării de tranziție *endo*, astfel încît cicloadiția să aibă loc, predominant în *endo*.

Un asemenea caz, studiat recent [27], este cicloadiția fenilazidei la 7-*terț*-butoxi-norbornadienă (*X*) care duce la 55% izomer *endo-sin* (*XI*) față de 15% izomer *exo-sin* (*XII*) (schema 3).

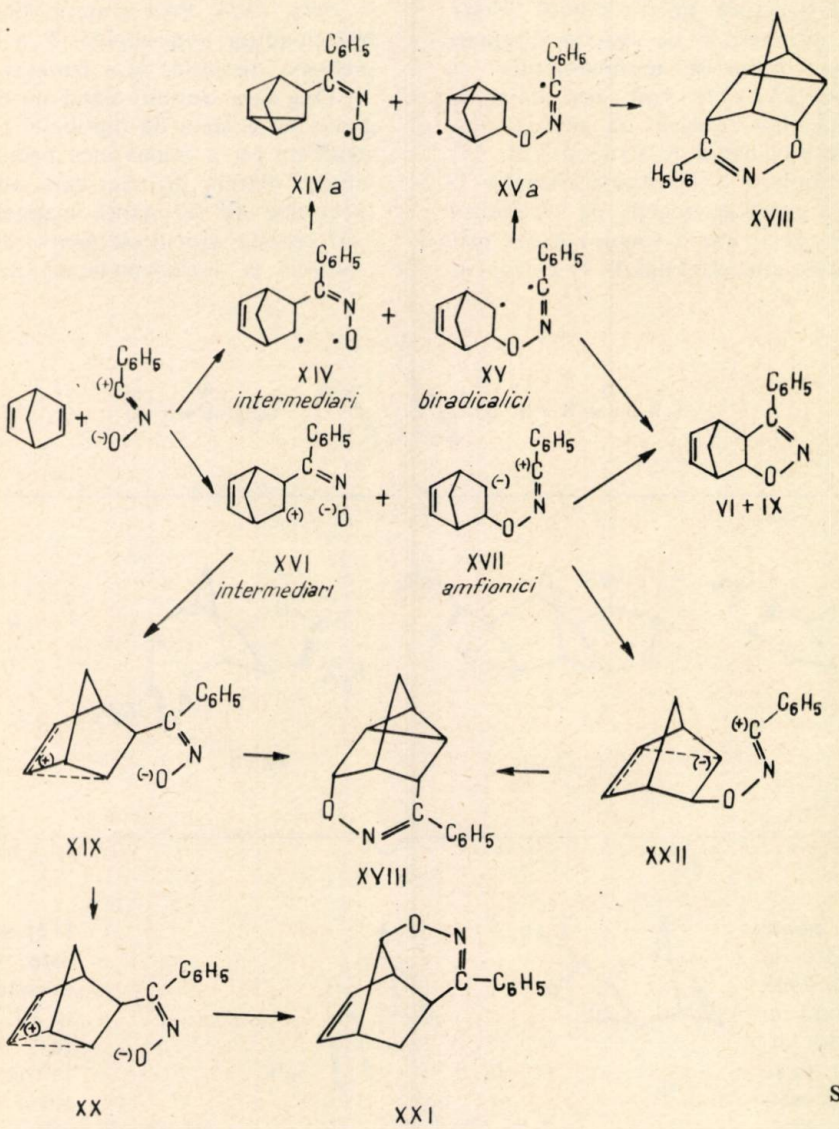


XI (55%) XII (15%) XIII (30%)

Schema 3

În discuția de pînă acum s-a admis că reacția de cicloadiție 1,3-dipolară are loc într-o singură etapă trecînd printr-o stare de tranziție în care ambele legături σ noi, sînt formate parțial, conform mecanismului concertat dat de H u i s g e n [1—4, 9]. Calea alternativă pentru mecanismul cicloadițiilor 1,3-dipolare presupune o reacție în două etape trecînd printr-un intermediar biradicalic discret, cu spini cuplați (mecanismul F i r e s t o n e [8]) sau printr-un intermediar amfionic cu catenă deschisă [20, 28], ale cărui sarcini sînt separate printr-un atom de carbon tetraedric.

Pentru cazul cicloadiției benzonitriloxidului la norbornadienă, aceste posibilități sînt reprezentate în schema 4:




Schema 4

Conform mecanismului dat de F i r e s t o n e [8] este de așteptat ca în urma ciocnirii favorabile a celor doi parteneri de reacție (norbornadiena și benzonitriloxidul) să se formeze prima legătură, obținîndu-se intermediarii biradicalici cu spini cuplați *XIV* și *XV*. Dacă orientarea este favorabilă, se va forma și cea de a doua legătură, rezultînd monoaductul izoxazolinic obținut experimental.

În cazul unei structuri nefavorabile închiderii de ciclu, intermediarul biradicalic ar reveni la substanțele inițiale [8] prin ruperea unei legături carbon-carbon, sau carbon-oxigen, ipoteză care după H u i s g e n [9] este cu totul improbabilă în condițiile experimentale în care are loc reacția.

În anumite cazuri [29—31] s-a stabilit că radicalii cu structură norbornenică se transformă cu ușurință în radicali cu structură nortriciclenică, mai stabili. Deci, dacă reacția de cicloadiție a benzonitriloxidului la norbornadienă ar decurge prin intermediari biradicalici de tipul *XIV* și *XV*, datorită posibilității lor de transformare în intermediarii cu structură nortriciclenică *XIV* a și *XV* a, din reacție ar trebui să rezulte și un monoaduct cu structură nortriciclenică (*XVIII*).

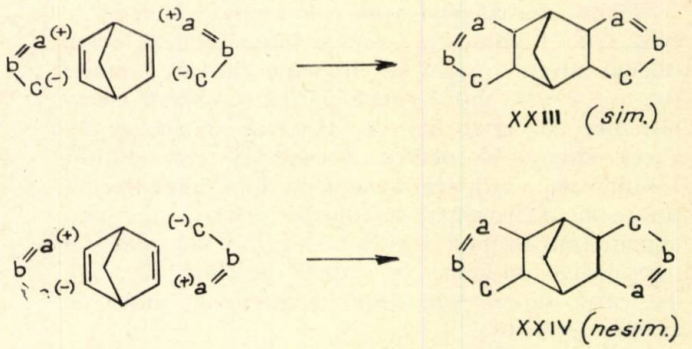
Experimental, nu s-a putut pune în evidență un asemenea compus (*XVIII*) printre produșii de reacție [12]. Nici în reacțiile de cicloadiție a altor dipoli-1,3 la norbornadienă [5, 19—23] nu este menționată obținerea unor monoaducți cu structură nortriciclenică. Acesta este un alt argument care pledează împotriva mecanismului biradicalic al cicloadiției 1,3-dipolare, alături de argumentele aduse recent de H u i s g e n [9].

Un argument decisiv împotriva mecanismului prin intermediari zwitterionici, luat în considerație atît de H u i s g e n [1, 9] cît și de alți autori [28] este

dependența foarte mică a vitezei de reacție de polaritatea solventului.

Admițînd totuși, că cicloadiția benzonitriloxidului la norbornadienă decurge printr-un mecanism în două etape, trecînd prin intermediarii amfionici *XVI* și *XVII*, este de așteptat ca alături de produsul normal de cicloadiție (*VI* + *IX*) să se obțină și compușii izomeri *XVIII* sau *XXI*. Obținerea unor astfel de compuși este justificată de transpozițiile cunoscute [32] ale cationilor cu structură norbornenică de tipul XVI în structuri de tipurile *XIX* și *XX*. De altfel, sînt cunoscute [31] și transpoziții ale carbanionilor cu structură norbornenică de tipul *XVII* în carbanioni *XXII*, care în cazul studiat aici, ar conduce la monoaductul cu structură nortriciclenică *XVIII*. Spectrele RMN ale produselor de reacție discutate anterior [12] infirmă obținerea monoaducților cu structurile *XVIII* sau *XXI*. De fapt, nici chiar în reacțiile de cicloadiție 1,4-dipolară nu au fost puse în evidență combinații cu astfel de structuri [24, 25].

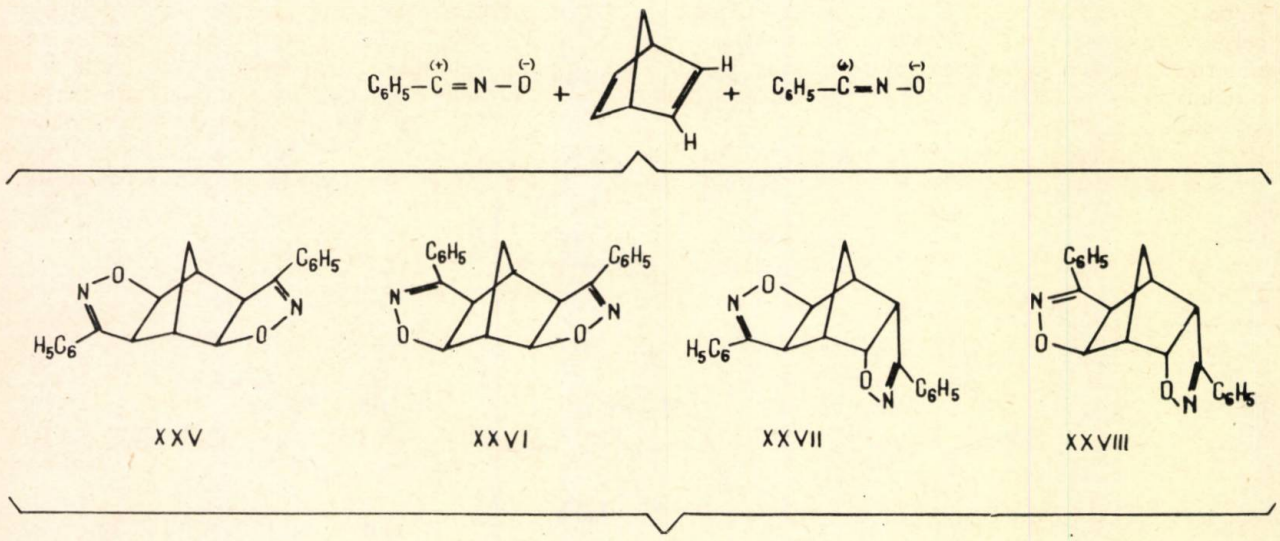
Cicloadiția 1,3-dipolară a benzonitriloxidului la norbornadienă ca și celelalte reacții de cicloadiție 1,3-dipolară decurge, deci, într-o singură etapă prin mecanismul multicentric concertat dat de H u i s g e n.




Schema 5

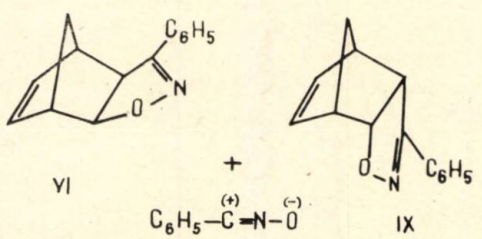
și *endo, endo*. Prin urmare, diaductul obținut prin biscicloadiția unui dipol-1,3 la norbornadienă poate prezenta, teoretic, șase izomeri.

Deși s-au obținut astfel de diaducți ai norbornadienei cu o serie de dipoli-1,3 [2, 5, 11, 22, 23, 25] structura lor a rămas încă neelucidată datorită solubilității extrem de mici care nu a permis obținerea spectrelor de rezonanță magnetică nucleară. Depășind această dificultate pentru diaductul benzonitriloxidului la norbornadienă, în lucrarea anterioară




Norbornadiena poate fixa cîte un dipol-1,3 la fiecare dintre cele două legături duble formînd un diaduct; dacă cei doi dipoli-1,3 sînt identici, ei se pot fixa simetric sau nesimetric față de planul determinat de puntea metilenică și atomii de carbon de la capetele punții. Corespunzător, se vor obține doi diaducți izomeri de poziție pe care-i vom denumi în mod convențional simetric (*sim*) *XXIII* și respectiv, nesimetric (*nesim*) *XXIV* (schma 5).

În funcție de orientarea relativă a celor două cicluri nou formate față de puntea metilenică, fiecare dintre izomerii *XXIII* și *XXIV* poate prezenta la rîndul său trei izomeri de configurație: *exo, exo*; *exo, endo*




Schema 6

[12] s-a stabilit că acesta este constituit dintr-un amestec de patru izomeri (*XXV* — *XXVIII*) care au fost separați prin cristalizare fracționată și a căror structură s-a stabilit prin spectrele RMN (schema 6).

Cicloadiția benzonitriloxidului la monoaductul izoxazolinic (*VI* + *IX*) a condus la același amestec de diaducți izomeri. Comparînd conținutul procentual al fiecăruia dintre izomeri (tabela 1) în diaductul rezultat din reacție, se pot trage cîteva concluzii importante asupra orientării reacției de biscicloadiție, și anume:

— se obțin în mod preferențial diaducții cu structură *exo, exo* (*XXV*, *XXVI*), relevînd o contribuție

Tabela 1

| Dipolarofilă (mol) | Clorură benzohidroxamică (mol) | $NEt_3$ (mol) | Diaduct (g) | Conținutul procentual al izomerilor în diaduct | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | *XXV* | *XXVI* | *XXVII* | *XXVIII* |
| Norbornadienă 0,025 | 0,075 | 0,075 | 7,38 | 62,06 | 26,23 | 6,69 | 5,02 |
| Monoaduct 0,03 | 0,045 | 0,045 | 9,0 | 66,59 | 23,09 | 5,90 | 4,42 |

importantă a factorului steric în orientarea cicloadiției.

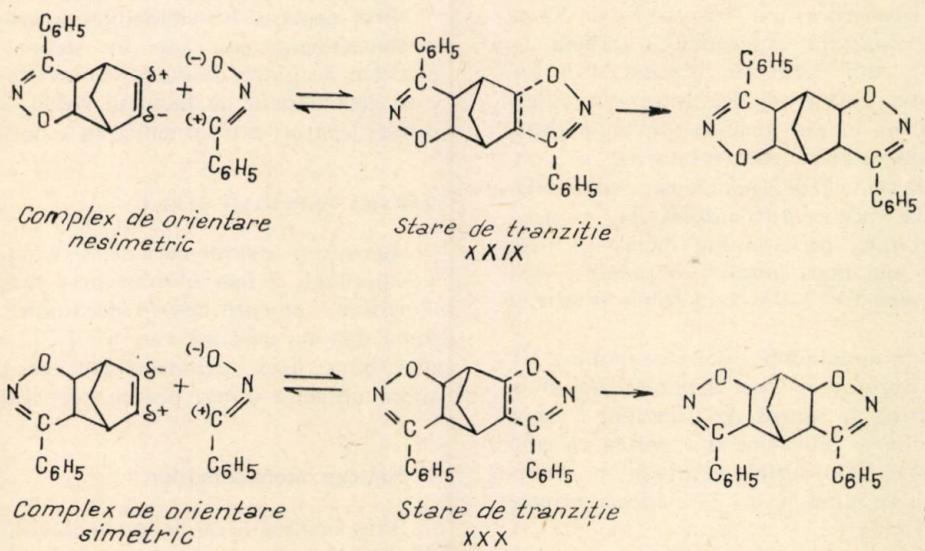
— predomină diaducții cu structură nesimetrică (*XXV* și *XXVII*), ceea ce dovedește că în timpul reacției de biscicloadiție se manifestă și un al doilea factor de orientare, de natură inductivă.

Dacă ciclul 2,3-izoxazolinic al monoaductului nu influențează distribuția densității de electroni a dublei legături dipolarofile $\rangle C_5=C_6\langle$, probabilitatea de cicloadiție simetrică sau nesimetrică a unei molecule de benzonitriloxid la această legătură ar trebui să fie egală; deci, raportul între diaducții simetrici și nesimetrici ar trebui să fie 1:1.

Raportul de aproape 3:1 constatat experimental (tabela 1) între diaductul *exo, exo-nesim.* (*XXV*) și cel *exo, exo-sim.* (*XXVI*) dovedește existența unei polarizări destul de accentuate a dublei legături dipolarofile a monoaductului. Deși atomul de oxigen al ciclului 2,3-izoxazolinic este separat de atomul $C_6$ al dublei legături prin trei legături simple, efectul său inductiv atrăgător de electroni se transmite în măsură capetele dipolului [9]. Sensul momentului de dipol al benzonitriloxidului [33] dovedește totuși, că partea principală a sarcinii anionice este localizată la atomul de oxigen, deci există o polarizare a norului celor patru electroni π, care participă la cicloadiție. În complexul de orientare, prin acțiunea electrostatică dintre dubla legătură polarizată permanent a dipolarofilei și dipolul-1,3, apare o polarizare indusă a acestuia care poate avea același sens cu dipolul său permanent, sau sens opus.

În complexul de orientare nesimetric, format între monoaduct și benzonitriloxid, polarizarea indusă de dipolarofilă acționează în același sens cu cea permanentă, accentuînd separarea sarcinilor la capetele dipolului-1,3, astfel încît este favorizată trecerea la starea de tranziție și apoi la produsul de reacție.

În schimb, în complexul de orientare simetric, dipolarofila induce o polarizare a moleculei de nitriloxid opusă ca sens față de dipolul său permanent. Trecerea la starea de tranziție simetrică implică deci, o inversare a polarității normale a nitriloxidului și, în mod corespunzător, o energie mai mare (schema 7).




Schema 7

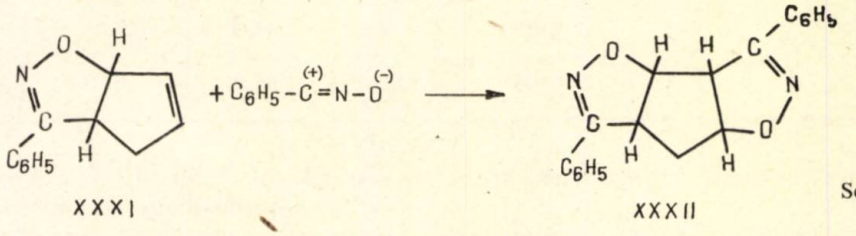
suficientă pentru a produce o deplasare a electronilor π spre atomul $C_6$. Această creștere a densității de electroni la atomul $C_6$ se poate deduce și din spectrul RMN al monoaductului în care se constată că rezonanța protonului H-6 apare la cîmp mai mare ($\delta = 6{,}09$ p.p.m.) decît cea a protonului H-5 ($\delta = 6{,}35$ p.p.m.) [12].

În starea fundamentală nu poate fi vorba de o separare completă a sarcinilor în dipolul-1,3 ci, mai degrabă, de o distribuție a sarcinii anionice între

Prin urmare, interacțiunile de natură electrostatică, care apar în complexul de orientare între dubla legătură polarizată a dipolarofilei și dipolul-1,3, favorizează formarea stării de tranziție nesimetrice (*XXIX*), în raport cu starea de tranziție simetrică (*XXX*), explicînd obținerea preferențială a diaducților nesimetrici constatată experimental.

Dubla legătură dipolarofilă a monoaductului, fiind substituită simetric, raportul dintre cele două orientări posibile (*sim* sau *nesim*) a cicloadiției benzo-

nitriloxidului, este determinat în acest caz de factorul electronic; o influență similară a factorului electronic s-a constatat la cicloadiția benzonitriloxidului la monoaductul său cu ciclopentadiena (*XXXI*) [34, 35] (schema 8).



XXXI XXXII

Schema 8

În cazurile în care dubla legătură dipolarofilă este conjugată cu substituenți conținînd legături multiple, sau heteroatomi avînd electroni neparticipanți [10, 36], raportul de orientare între cele două direcții posibile de cicloadiție este invers față de cazurile discutate anterior. Această comportare se atribuie de obicei unei intervenții puternice a factorilor sterici [9, 10], dar nu poate fi exclusă posibilitatea ca interacțiunile de natură electrostatică dintre dipolarofilă și dipolul-1,3 în complexul de orientare, să fie influențate puternic de conjugarea dipolarofilei cu electronii $\pi$ ai legăturilor multiple, sau cu electronii neparticipanți ai heteroatomilor din substituenți.

Din punct de vedere steric, cicloadiția benzonitriloxidului la monoaductul *exo VI*, poate avea loc atît în *exo* cît și în *endo*, trecînd prin stări de tranziție similare cu cele discutate anterior (*V* și *VIII*), la obținerea monoaductului. Dată fiind diferența mare de stabilitate între stările de tranziție *exo* și *endo*, reacția de cicloadiție va fi orientată preferențial pentru obținerea izomerilor *exo*, *exo XXV* și *XXVI* care, așa cum se constată experimental (tabela 1), formează 88—89% din diaductul obținut. Cei doi factori de orientare — steric și electronic — manifestîndu-se simultan în cursul reacției de cicloadiție, obținerea predominantă a izomerului *exo*, *exo*-nesimetric (*XXV*) observată experimental este explicabilă.

*Endo*-cicloadiția benzonitriloxidului la monoaductul *exo*-izoxazolinic, presupunînd depășirea unei bariere energetice mai mari, implică o pondere mai mică a izomerilor *endo* (*XXVII* și *XXVIII*) în produsul de reacție.

Cicloadiția la monoaductul *endo*-izoxazolinic *IX* are loc, probabil exclusiv în *exo*, deoarece atacul în *endo* implică apariția în starea de tranziție, a unor forțe de repulsie foarte puternice din partea ciclului *endo*-2,3-izoxazolinic. De altfel, diaducții cu structură *endo*, *endo* nu au putut fi puși în evidență printre produșii de reacție [12].

Obținerea diaducților bis-izoxazolinici pornind direct de la norbornadienă și benzonitriloxid poate avea loc pe două căi:

1) prin cicloadiția simultană a două molecule de benzonitriloxid la cele două duble legături dipolarofile;

2) prin cicloadiția consecutivă a celor două molecule de benzonitriloxid (deci, obținînd intermediar monoaductul).

Cele două legături duble ale norbornadienei nefiind polarizate, dacă reacția ar avea loc după prima cale, orientarea bis-cicloadiției ar trebui să fie determinată numai de factorul steric și raportul dintre izomerii simetrici și nesimetrici ar trebui să fie egal cu unitatea, ceea ce nu se constată experimental. De altfel, această cale implică o ciocnire trimoleculară, a cărei probabilitate este destul de mică în condițiile de diluție în care s-a lucrat.

Cicloadiția consecutivă a celor două molecule de benzonitriloxid după cea de a doua cale, este dovedită atît de izolarea unor cantități mici de monoaduct din amestecul de reacție, cît și de raportul procentual dintre diaducții izomeri obținuți, care este întrutotul similar cu raportul izomerilor corespunzători rezultați din condensarea monoaductului izoxazolinic cu benzonitriloxidul.

După cea de a doua cale, are loc mai întîi cicloadiția unei molecule de benzonitriloxid la norbornadienă, obținîndu-se un monoaduct izoxazolinic care adiționează apoi încă o moleculă de benzonitriloxid conform regulilor de orientare discutate anterior; se obține astfel un amestec de diaducți izomeri (*XXV — XXVIII*) care sînt într-un raport similar cu cei obținuți pornind de la monoaduct. Această interpretare este confirmată și de izolarea unor cantități mici de monoaduct din amestecul de reacție.

Prin urmare, bis-cicloadiția benzonitriloxidului la norbornadienă are loc în trepte și duce la un amestec de patru diaducți izomeri, a căror structură este determinată de factorul steric și de polarizarea dublei legături norbornenice în monoaduct.

## PARTEA EXPERIMENTALĂ

Benzonitriloxidul necesar în reacția de cicloadiție 1,3-dipolară, a fost obținut prin reacția de dehidroclorurare a clorurii benzohidroxamice cu trietilamină, după metoda descrisă anterior [12], care dă rezultate mai bune decît dehidroclorurarea cu hidroxid de sodiu utilizată inițial pentru prepararea lui [11, 37].

### 1. Sinteza monoaducților

Prin condensarea benzonitriloxidului cu un exces de norbornadienă s-a obținut un monoaduct izoxazolinic. Cu ajutorul spectrelor RMN s-a dovedit că acesta este format dintr-un amestec de izomeri *exo* (*VI*) și endo (*IX*), al căror raport s-a calculat din curba de integrare pentru semnalele protonilor H-2 și H-3, care au deplasări chimice diferite în cei doi izomeri [12]. Procentul de circa 12% izomer *endo* (*IX*), în amestecul de monoaducți menționat în lucrarea anterioară [12] rămîne, practic, constant indiferent de condițiile experimentale. Deoarece nu s-a reușit izolarea în stare pură a izomerului endo (*IX*), nici

prin cristalizare fracționată nici prin cromatografie pe coloană de $Al_2O_3$ [12], în experiențele de obținere a diaducților s-a utilizat amestecul celor doi monoaducți izomeri, așa cum a rezultat din reacție.

## 2. Sinteza diaducților

Diaducții bis-izoxazolinici au fost obținuți prin condensarea unui exces de benzonitriloxid direct cu norbornadiena sau cu monoaduct preparat în prealabil.

Insolubilitatea în benzen la fierbere a izomerului *exo, exo-nesim.* (*XXV*) a permis izolarea sa din amestecul de diaducți izomeri rezultat din reacție. Raportînd cantitatea de diaduct *XXV* la cantitatea de diaducți rezultați din reacție, s-a calculat conținutul său procentual în amestecul de diaducți. Așa cum s-a arătat în lucrarea anterioară [12], fracțiunea de diaducți solubilă în benzen este constituită dintr-un amestec de trei izomeri: *exo, exo-sim.* (*XXVI*), *exo, endo-nesim.* (*XXVII*) și *exo, endo-sim.* (*XXVIII*). Conținutul procentual al fiecăruia dintre acești izomeri a fost calculat cu ajutorul curbei de integrare din spectrul RMN al amestecului lor, pe baza valorilor deplasărilor chimice pentru protonii H-2, H-3 și H-5, H-6, caracteristice pentru fiecare izomer [12].

a. *Condensarea norbornadienei cu exces de benzonitriloxid*

Pornind de la 12 g (0,075 moli) clorură benzohidroxamică, 10,5 ml (0,075 moli) trietil-amină și 23 g (0,025 moli) norbornadienă, în condițiile experimentale descrise anterior [12], s-au obținut 7,38 g (randament 88,74%) diaduct. Prin fierbere cu benzen, s-au izolat 4,58 g izomer *exo, exo-nesim* (*XXV*), insolubil în benzen, iar din soluția benzenică s-au obținut 2,8 g amestec de izomeri *XXVI — XXVIII.*

Din spectrul RMN al acestui amestec, și ținînd cont de cantitatea totală de diaduct rezultat din reacție, s-a calculat procentul fiecăruia dintre izomeri, iar valorile obținute sînt prezentate în tabela 1.

b. *Condensarea monoaductului (VI + IX) cu benzonitriloxid*

Soluția eterică de benzonitriloxid, obținută din 7 g (0,045 moli) clorură benzohidroxamică și 6,22 ml (0,045 moli) trietilamină, se introduce într-un balon prevăzut cu un agitator mecanic și refrigerent ascendent, și se tratează cu o soluție de 6,3 g (0,03 mol) monoaduct izoxazolinic (*VI + IX*) în 100 ml eter anhidru. Amestecul de reacție se refluxează o oră pe baie de apă, apoi se răcește la temperatura camerei. Se obțin 9 g diaduct (randament 90,9%), care prin prelucrare cu benzen duce la 6 g izomer *XXV*, cu p.t. = = 325—326°C (descomp.) și 3 g amestec de izomeri *XXVI — XXVIII.* În tabela 1 sînt redate procentele fiecăruia dintre acești izomeri în amestecul de diaducți, calculate așa cum s-a arătat, din spectrul RMN.

**Bibliografie**


1. Huisgen, R. Proceedings of the Robert A. Welch Foundation Conferences in Chemical Research. IV. Molecular Structure and Organic Reactions. — Houston, Texas, 1960.
2. Huisgen, R. În: Angew. Chem., **75**, 1963, p. 604.
3. Huisgen, R. În: Angew. Chem., **75**, 1963, p. 742.
4. Huisgen, R. În: Bull. Soc. Chim. France, 1965, p. 3431.
5. Huisgen, R., Möbius, L., Müller, G., Stangl, H., Szeimies, G. și Vernon, J. M. În: Chem. Ber., **98**, 1965, p. 3992.
6. Eckell, A., Huisgen, R., Sustmann, R., Wallbillich, G., Grashey, D. și Spindler, E. În: Chem. Ber., **100**, 1967, p. 2192.
7. Huisgen, R., și Gothard, H. În: Chem. Ber., **101**, 1968, p. 1059.
8. Firestone, R. A. În: J. Org. Chem., **33**, 1968, p. 2285.
9. Huisgen, R. În: J. Org. Chem., **33**, 1968, p. 2291.
10. Huisgen, R., Grashey, R. și Sauer, J. Cicloadition Reactions of Alkenes, În: „The Chemistry of alkenes" Ed. S. Patai, Interscience Publishers, 1964.
11. Bărbulescu, N. și Lazăr, R., Rev. Roumaine Chim., **11**, 1966, p. 141.
12. Cocu, F. G., Lazăr, R. și Bărbulescu, N., Rev. Chim. (Bucureşti), nr. 11, 1968.
13. Huisgen, R. În: Proc. Chem. Soc. (London), **357**, 1961, p. 577.
14. Grundmann, Ch. În: Fortschr. Chem. Forsch, **7**, 1966, p. 63.
15. Hoffmann, G. și Olofson, R. A. În: J. Amer, Chem. Soc., **88**, 1966, p. 943.
16. Hoffmann, G. și Woodward, R. B. În: J. Amer. Chem. Soc., **87**, 1965, p. 395.
17. Hoffmann, G. și Woodward, R. B. În: J. Amer. Chem. Soc., **87**, 1965, p. 2046.
18. Hoffmann, G. și Woodward, R. B. În: J. Amer. Chem. Soc., **87**, 1965, p. 4388.
19. Huisgen, R., Knupfer, H., Sustmann, R., Wallbillich, G. și Weberndörfer, V. În: Chem. Ber., **100**, 1967, p. 1580.
20. Huisgen, R., Seidel, R., Wallbillich, G. și Knupfer, H. În: Tetrahedron, **17**, 1962, p. 3.
21. Huisgen, R., Scheer, W., Szeimies, G. și Huber, H. În: Tetrahedron Letters, 1966, p. 397.
22. Fraser, R. R. și Lin, Y. S. Canad, J. Chem., **46**, 1968, p. 801.
23. Huisgen, R., Grashey, R., Hauck, H. și Seidl, H. În: Chem. Ber., **101**, 1968, p. 2043.
24. Tufariello, J. J., Mich, Th. F. și Miller, P. S. În: Tetrahedron Letters, 1966, p. 2295.
25. Weiss, R. În: Chem. Ber. **100**, 1967, p. 685.
26. Adler, K. și Stein, G. În: Ann. Chem., **515**, 1935, p. 185.
27. Klump, G. W., Veefkind, A. H., de Graaf, W. L. și Bickelhaupt, F. În: Ann. Chem., **706**, 1967, p. 47.
28. Ledwith, A. și Parry, D. În: J. Chem. Soc., (C), 1966, p. 1408.
29. Davies, D. I. și Parfitt, L. T., În:J. Chem. Soc. (C), 1967, p. 2691.
30. Claisse, J. A., Davies, D. I. și Alden, C. K. În: J. Chem. Soc. (C), 1966, p. 1498.
31. Davies, D. I. și Rowley, P. J. În: J. Chem. Soc. (C), 1968,. p. 1832.
32. De Mayo, P., Mono-and Sesquiterpenoids. The higher terpenoids, Londra, Interscience Publishers, Inc., 1959.
33. Speroni, G. În: Ricerca Sci., **27**, 1957, p. 1195; c.f. Chem Abstr. **51**, 1957, p. 17298 i.
34. Stagno d'Alcontres, G. și Grünnanger, P. În: Gazz. Chim. Ital., **80**, 1950, p. 831.
35. Grünanger, P. În: Gazz. Chim. Ital., **84**, 1954, p. 359.
36. Bărbulescu, N. și Grünanger, P. În: Gazz. Chim. Ital., **92**, 1962, p. 138.
37. Quilico, A., Stagno d'Alcontres, G., Grünanger, P. În: Nature, **166**, 1950, p. 226; Gazz. Chim. Ital., **80**, 1950, p. 479.

# SCURTE COMUNICĂRI

I. Hogea şi V. Părăuşanu: C. Scodigor, **Determinarea prin spectrofotometrie în ultraviolet a acetofenonei şi metilfenilcarbinolului, produse secundare de la oxidarea etilbenzenului** *

În procesul de oxidare a etilbenzenului la hidroperoxid de etilbenzen se obţin ca produse secundare acetofenona şi metilfenilcarbinolul, produse care nu pot fi determinate cantitativ prin metodele analitice clasice pentru cetone şi alcooli din cauza hidroperoxidului care reacţionează cu reactivii, dar nu cantitativ. Încercările de dozare cromatografică a produşilor de oxidare a etilbenzenului nu au dat rezultatele aşteptate din cauza hidroperoxidului care se descompune în coloană şi care împiedică astfel analiza celorlalţi doi compuşi.

Hidroperoxidul poate fi dozat prin metoda analitică cu NaJ în mediu de acid acetic glacial, chiar şi atunci cînd se găseşte alături de ceilalţi doi produşi oxigenaţi, — acetofenona şi metilfenilcarbinolul —, dar rămîne să fie rezolvată dozarea acestora din urmă.

Din datele de literatură [1, 2, 3, 4, 5] s-a găsit o metodă spectrală de analiză a alcoolilor primari şi secundari sub formă de nitriţi de alchil, care au o puternică absorbţie între 320 şi 400 mμ. Reacţiile care au loc sînt următoarele:

$$NaNO_2 + HCl = HNO_2 + NaCl$$

$$R-OH + HNO_2 = RO-N=O + H_2O$$

Pentru prepararea probelor de nitriţi de alchil se dizolvă în benzen sau *n*-heptan

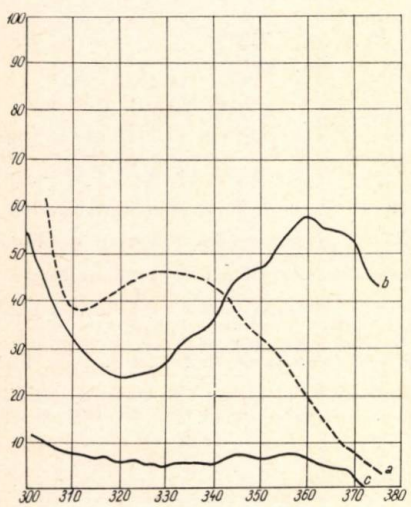



Fig. 1. Spectrele de absorbţie în U.V.: *a* — acetofenonă; *b* — metilfenilcarbinol; *c* — etilbenzen.

o cantitate de alcool de 0,2 mg, din care, după agitare, se ia o cotă aparte, şi se trece cantitativ într-o pîlnie de separare de 50 ml. Se adaugă 0,5 ml HCl 5 m şi 0,5 ml soluţie $NaNO_2$ 25%. Conţinutul se agită timp de 5 min şi apoi se separă stratul apos. Stratul benzenic, care conţine nitrilul de alchil se spală de oxizii de azot formaţi prin agitare cu 10 ml soluţie de NaOH 0,5 n [1] sau $NaHCO_3$ 0,5 n [3]. Se separă din nou stratul apos, iar soluţia benzenică se lasă să stea 10 min. pe $CaCl_2$ [5] sau pe $Na_2SO_4$ anhidru, după care se trece la înregistrarea în UV. Grosimea stratului absorbant este de 1 cm şi are drept referinţă benzină sau *n*-heptan ca atare [1, 3] sau o referinţă prelucrată întocmai ca proba 2.

Ţinînd seama de cele arătate s-a urmărit elaborarea unei metode de analiză pentru acetofenonă şi metilfenilcarbinol prin spectroscopia de absorbţie în ultraviolet.

Acetofenona prezintă un maxim de absorbţie la 327 mμ şi alcoolul un maxim de absorbţie la 309 mμ, care corespunde cu maximul din literatură pentru nitriţi de alchil.

Pentru confirmare s-au înregistrat şi spectrele substanţelor pure nitrozate.

Pentru dozarea celor doi componenţi, — acetofenona şi metilfenilcarbinolul —, nu poate fi folosită metoda curbei de calibrare, întrucît cei doi componenţi se influenţează reciproc în ceea ce priveşte absorbţia în zona lungimilor de unde caracteristice, fapt care a dus la elaborarea unui sistem de două ecuaţii Lambert-Beer pentru a determina concentraţiile.

Ca dizolvant s-a folosit fracţiunea de *n*-heptan cu p.f. = 96°C, iar întrucît etilbenzenul prezintă o oarecare absorbţie, dar foarte mică (fig. 1 curba *c*) pe domeniul dintre 300—360 mμ s-a luat drept referinţă o soluţie nitrozată de etilbenzen în *n*-heptan cu o concentraţie apropiată de cea existentă în probă.

S-au preparat un număr de 15 probe cu concentraţii cunoscute pentru fiecare component după metoda indicată şi s-au determinat coeficienţii de extincţie atît la lungimile de undă la care componentul are absorbţia caracteristică, cît şi la lungimea de undă la care absoarbe celălalt component.

**Tabela 1**

COEFICIENŢII DE EXTINCŢIE

| | |
|---|---|
| $\varepsilon^{\text{acetofenonă}}_{327} = 0{,}3663$ | $\varepsilon^{\text{metilfenilcarbinol}}_{327} = 0{,}281$ |
| $\varepsilon^{\text{acetofenonă}}_{359} = 0{,}1105$ | $\varepsilon^{\text{metilfenilcarbinol}}_{359} = 0{,}594$ |

Aceşti coeficienţi au fost introduşi în sistemul de ecuaţii Lambert — Beer, de unde s-au calculat apoi concentraţiile în funcţie de extincţii.

$$C_{\text{metilfenilcarbinol g/l}} = 1{,}9898 \cdot E_{359} - 0{,}5652 \cdot E_{327}$$

$$C_{\text{acetofenonă g/l}} = 3{,}194 \cdot E_{327} - 1{,}4623 \cdot E_{359}$$

Pentru determinarea erorilor relative de lucru s-au preparat opt amestecuri cu concentraţii cunoscute ale celor doi componenţi, s-au făcut înregistrările, şi în funcţie de extincţiile înregistrate, aplicînd sistemul de ecuaţii menţionat, s-au determinat concentraţiile.

Comparînd valorile concentraţiilor luate în amestecuri cu cele determinate, după metoda arătată, s-a găsit o eroare de ±3,2% pentru acetofenonă şi ±3,3 pentru metilfenilcarbinol.

În tabela 3 sînt prezentate rezultatele cîtorva teste de oxidare a etilbenzenului la diferite stadii de oxidare ceea ce se ilustrează prin concentraţia de hidroperoxid de etilbenzen.

**Tabela 2**

DETERMINĂRILE CANTITATIVE ALE AMESTECURILOR DE METILFENILCARBINOL ŞI ACETOFENONĂ CU AJUTORUL SISTEMULUI DE ECUAŢII LAMBERT–BEER

| Nr. probei | ACETOFENONA g/l | | Metilfenilcarbinol, g/l | |
|---|---|---|---|---|
| | luat | găsit | luat | găsit |
| 1 | 0,4385 | 0,4511 | 0,9450 | 0,9399 |
| 2 | 0,5675 | 0,5658 | 0,3801 | 0,3578 |
| 3 | 0,5312 | 0,5059 | 1,0632 | 0,9960 |
| 4 | 1,1373 | 1,1827 | 0,7770 | 0,7420 |
| 5 | 0,8937 | 0,9158 | 0,6118 | 0,6032 |
| 6 | 0,5728 | 0,5523 | 0,3885 | 0,3968 |
| 7 | 0,7594 | 0,8009 | 1,0592 | 1,0221 |
| 8 | 1,3180 | 1,2179 | 0,4635 | 0,4685 |
| | $S^m_{\text{acetofenona}} = \pm 3{,}2$ | | $S^m_{\text{metilfenilcarbinol}} = \pm 3{,}3$ | |

**Tabela 3**

| Nr. probei | Hidroperoxid de etilbenzen, gr. % | Acetofenona, gr. % | Metitfenilcarbinol, gr. % |
|---|---|---|---|
| 1 | 7,2 | 2,74 | 1,27 |
| 2 | 10,8 | 3,61 | 1,65 |
| 3 | 14,0 | 4,35 | 2,41 |
| 4 | 20,0 | 6,79 | 3,07 |
| 5 | 60,0 | 19,54 | 14,14 |
| 6 | 63,0 | 20,49 | 13,6 |

În concluzie, metoda propusă permite dozarea componenţilor acetofenona şi metilfenilcarbinol în prezenţa hidroperoxidului de etilbenzen cu o precizie satisfăcătoare. Durata unei analize complete nu depăşeşte 60 min.

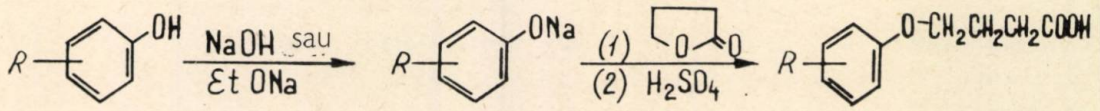
1. Tucarev, V. În: J. Anal. Himii **9**, 1954, p. 354.
2. Smuliacovschi, A. F. În: Pricl. Himii **32**, 1959, p. 2 513.
3. Geciuhiuc, Z. N. şi Nesmelov, V. V. În: J. Pricl. Himii **39**, nr. 11, 1960, p. 257.
4. Meluzova, G. B., Kotelnikov, G. P. şi Prokhorova, Z. A. În: J. Anal. Himii **17**, 1962, p. 362–367.
5. Hoare, E., Ogilvi, R. R. şi Wellington, C. A. În: Analyt. Chem. **38**, nr. 12, 1966, p. 1 799, 1 801.

* Lucrare prezentată în cadrul consfătuirii pe ţară a chimiştilor analişti „Automatizarea în chimia analitică" Piatra-Neamţ, 1968.

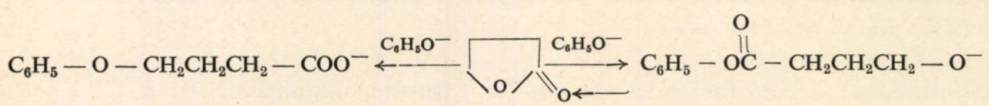
I. I. Bădilescu*

# SINTEZA UNOR ACIZI γ —FENOXIBUTIRICI SUBSTITUIȚI

Importanța pe care o prezintă unii derivați halogenați ai acidului γ-fenoxibutiric în combaterea selectivă a buruienilor explică numărul mare de lucrări apărute în legătură cu obținerea compușilor din această clasă [1]. O metodă convenabilă de preparare a acizilor γ-fenoxibutirici substituiți o constituie reacția dintre γ-butirolactonă și fenoxidul de sodiu corespunzător, în condiții anhidre [2, 3].




Reacția dintre γ-butirolactonă și fenoxidul alcalin implică o scindare a legăturii alchil-oxigen, cu toate că, normal γ-butirolactona hidrolizează prin scindarea legăturii acil-oxigen [4]. Pentru explicarea acestei reacții s-a propus un mecanism [5], care implică două reacții concurente: (*i*) — o deschidere a ciclului printr-o scindare acil-oxigen, reacție rapidă dar reversibilă și (*ii*) — o reacție ireversibilă, cu scindare alchil-oxigen, care duce la formarea sării de sodiu a acidului, ambele reacții fiind catalizate de ionul $C_6H_5O^-$:




În sprijinul acestui mecanism se poate menționa faptul că prin înlocuirea fenolului cu tiofenol, reacția menționată duce la obținerea acidului γ-fenilmercaptobutiric cu randament bun [5].

În această notă se prezintă prepararea unor acizi γ-fenoxibutirici, unii dintre aceștia nefiind descriși în literatură. Acizii γ-fenoxibutirici s-au obținut prin două variante (A și B) ale metodei menționate, deosebirea dintre acestea constînd numai în modul de preparare și anhidrificare a fenoxidului de sodiu. În cursul lucrărilor de precizare a parametrilor optimi de lucru s-a stabilit că gradul de anhidrificare a fenoxidului de sodiu prezintă o importanță deosebită pentru mersul reacției. Randamentul în produs final depinde, evident, și de raportul molar γ-butirolactonă — fenoxid, de temperatura de lucru și timpul de reacție, cum și de natura și poziția substituentului în nucleul aromatic.

În tabela 1 se prezintă acizi γ-fenoxibutirici preparați și în cele ce urmează se descriu cîteva exemple de preparare reprezentative.

## PARTEA EXPERIMENTALĂ

**Procedeul A.** *Acidul γ-(2-izopropil-5-metil-fenoxi) butiric, (V).*

La o soluție de etoxid de sodiu în etanol, obținută din 4,6 g (0,2 atom-g) de sodiu și 50 ml de alcool etilic absolut, se adaugă sub agitare o soluție de 30 g (0,2 mol) de timol $C_{10}H_{14}O$ în 50 ml alcool etilic absolut. La balonul în care are loc reacția se atașează un refrigerent descendent prin care se îndepărtează alcoolul etilic, utilizînd trompa de vid și o încălzire slabă pe baie. După eliminarea alcoolului etilic, peste reziduul din balon se adaugă 35 de g (circa 0,4 mol) de γ-butirolactonă, proaspăt distilată în vid; apoi se încălzește în continuare amestecul de reacție pentru eliminarea urmelor de alcool etilic, după care refrigerentul descendent este înlocuit cu un refrigerent cu reflux. Amestecul de reacție se încălzește la 200—208°C timp de două ore, după care γ-butirolactona nereacționată se elimină prin distilare în vid. Masa de reacție se lasă să se răcească pînă la circa 60°C și apoi se dizolvă în 200 ml apă, aceasta adăugîndu-se cu grijă și sub continuă agitare la masa de reacție. Soluția rezultată se lasă să se răcească, se extrage cu eter etilic (de două ori cîte 100 ml) și apoi se tratează cu acid sulfuric 10% pînă la reacție acidă. Solidul care ia naștere se separă prin filtrare la trompă, se spală cu apă și apoi se usucă la aer. Produsul uscat (39 g) se recristalizează din *n*-hexan, obținîndu-se 23,5 g (50%) de acid γ-(2-izopropil-5-metilfenoxi) butiric pur, cristale albe cu p.t. 69°C.

*Analiza pentru* $C_{14}H_{20}O_3$, (*M* 236,3)
*Calculat:* C 71,12%, H 8,52 %.
*Găsit:* C 71,80%, H 8,30 %.

* Serviciul Cercetări, Combinatul Petrochimic-Pitești.

**Tabela 1**

ACIZII γ -fenoxibutirici preparaţi

| | Substituentul | Procedeul | Randamentul, % | p.t. °C | Solventul de recristalizare * | p.t. lit., °C | Bibliografia |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I | H- | A<br>B | 75<br>63 | 60—61 | Bz.—E.P. | 60—61 | [3,6] |
| II | 3-metil- | B<br>A | 77<br>68 | 54,5 | Bz.—E.P. | — | — |
| III | 4-metil- | A | 64 | 86—87 | MeOH—E.P. | 85,5—87 | [7] |
| IV | 3,4-dimetil- | A<br>B | 85<br>73 | 92,5 | Ligroină | 91,5—93 | [7] |
| V | 2-izopropil-5-metil- | A | 50 | 69 | *n*-hexan | — | — |
| VI | 2-*terţ*-butil-5-metil | A | 42 | 111,5—112,5 | Benzen | — | — |
| VII | 2-clor-5-metil- | B | 50 | 66—66,5 | Bz.—E.P. | — | — |
| VIII | 3-metilclor- | B | 42 | 93 | Bz.—*n*.P. | — | — |
| IX | 2,4-diclor- | B | 80 | 118 | Br.—E.P. | 117—18 | [3,8] |

* Bz. = benzen, E.P. = eter de petrol, *n*.P. = *n*-pentan.

Prin acelaşi procedeu s-a preparat *acidul γ-(2-terţ-butil-5-metilfenoxi) butiric*, (*VI*), cristale fine cu p.t. 111,5—112,5°C.

*Analiza pentru* $C_{15}H_{22}O_3$ (*M* 250,3)
*Calculat :* C 71,97%, H 8,86%.
*Găsit :* C 72,10% H 8,58%.

**Procedeul B.** *Acidul γ-(2-clor-5-metilfenoxi) butiric* (*VII*).

Într-un balon cu fund rotund, prevăzut cu agitator, termometru şi refrigerent descendent, se prepară o soluţie de 8 g (0,2 mol) hidroxid de sodiu în 8 ml apă şi la aceasta se adaugă 28,5 g (0,2 mol) de 2-clor-5-metilfenol şi apoi 300 ml clorbenzen. Amestecul se încălzeşte pentru distilarea azeotropă a apei după care, la suspensia de fenoxid în clorbenzen, se adaugă 35 g (circa 0,4 mol) de γ-butirolactonă, proaspăt distilată în vid. Se continuă încălzirea pentru eliminarea excesului de clorbenzen şi apoi se procedează la înlocuirea refrigerentului şi continuarea celorlalte operaţii (reflux, distilare etc.), aşa cum s-a descris la procedeul A.

Acidul γ-(2-clor-5-metilfenoxi) butiric brut, se recristalizează din amestec de benzen — eter de petrol, obţinîndu-se 23 g (50%), cristale albe cu p.t. 66,0—66,5°C.

*Analiza pentru* $C_{11}H_{13}ClO_3$ (*M* 228,7)
*Calculat :* Cl 15,50%.
*Găsit :* Cl 15,08%.

*Acidul γ-(3-metil-4-clorfenoxi) butiric*, (*VIII*) a fost obţintut prin acest procedeu cu un randament de 42,5%.

*Analiza pentru* $C_{11}H_{13}ClO_3$ (*M* 228,7)
*Calculat :* Cl 15,50%,
*Găsit :* Cl 15,15%.

**Bibliografie**


1. Melnikov, N. N. şi Baskakov, Yu. A. Himia gerbitsidovi regul'jatorov rosta rastenii. Moscova, Goshimizdat, 1962, Cap. X.
2. Reppe, W. În: Liebigs Ann. Chem., **596**, 1955, p. 194.
3. Melnikov, N. N. şi Kukalenko, S. S. În: Zhur. obshchei Khim., **29**, 1959, p. 3 744.
4. Long, F. A. şi Friedman, L. În: Am. Chem. Soc., **72**, 1950, p. 3 692.
5. Traynelis, V. J. şi Love, R. F. În: J. Org. Chem., **26**, 1961, p. 2 728.
6. Bentley, J. Hawarth, H. şi Perkin, W. H., În: J. Chem. Soc., **1 896**, p. 18.
7. Dann, O. şi Arndt, W. D. În: Liebigş Ann. Chem., **587**, 1954, p. 38.
8. Synerholm, P. şi Zimmermann, K. În: Contr. Boyce Thompson Inst., **14**, 1947, p. 369.

D. Grigoriu şi M. Bogdan

# APLICABILITATEA UNOR METODE PENTRU CALCULUL COMPOZIŢIILOR FAZELOR LA SISTEMUL CUATERNAR ALCHILNAFTALINE–ALCHILBENZENI–BIOXID DE SULF–HEPTAN

Separarea hidrocarburilor alchilnaftalenice de cele alchilbenzenice prin extracţie lichid-lichid reprezintă o problemă de actualitate pentru industria chimică organică. Dintre solvenţii selectivi analizaţi pentru această separare perechea bioxid de sulf-heptan este cea mai eficientă [5]. Cunoaşterea amestecului cuaternar respectiv (alchilnaftalene, alchilbenzeni şi cei doi solvenţi parţial miscibili) impune printre altele, studierea compoziţiei fazelor la echilibru şi a numărului necesar de echilibre în vederea obţinerii produselor de puritatea dorită, ambele obiective necesitînd experimentări dificile în sisteme cuaternare. În cele ce urmează, se va discuta posibilitatea aplicării unor metode simplificate de calcul şi de experimentare, în vederea obţinerii rezultatelor care interesează.

## 1. Calcularea compoziţiei fazelor la echilibru la extracţia într-un singur echilibru, cu doi solvenţi

Pentru calculul extracţiei este necesară în primul rînd cunoaşterea separaţiei care se poate realiza într-un singur echilibru.

Sistemele lichide formate din trei componenţi pot fi reprezentate în diagrame triunghiulare, cu ajutorul cărora se calculează precis cantitatea şi calitatea produselor care se obţin prin extracţia discontinuă sau continuă, într-un singur echilibru, în mai multe echilibre, în contracurent, cu sau fără reflux.

În cazul amestecurilor complexe, diagramele triunghiulare pierd din exactitate, după cum rezultă din următoarele consideraţii.

Dacă un sistem este format din două hidrocarburi aromatice, una monociclică ($A_m$) şi alta biciclică ($A_b$), o hidrocarbură parafinică ($P$) şi solventul ($S$), sistemul poate fi reprezentat corect numai printr-un model spaţial, de exemplu, prin folosirea unui tetraedru regulat, fiecare din feţele triunghiulare reprezentînd un sistem ternar (fig. 1.).

Curba binodală $UNV$ reprezintă datele de solubilitate pentru sistemul $A_m - P - S$, iar curba $ULV$, pentru sistemul $A_b - P - S$. Spaţiul convex mărginit de aceste curbe binodale reprezintă regiunea cuaternară de două faze lichide, în care o conodă cuaternară tipică este linia $XY$.

Pentru reprezentarea sistemului din figura 1 în diagramă triunghiulară se proiectează curbele din spaţiu pe una din suprafeţele tetraedrului, de exemplu, pe $A_b - P - S$. Curbele de solubilitate $UNV$ şi $ULV$ apar ca două curbe în acelaşi plan (fig. 2.). Capetele tuturor conodelor cuaternare proiectate se situează în interiorul suprafeţei mărginite de cele două curbe binodale proiectate.

Din cele menţionate reiese că în cazul în care materia primă conţine, în afară de hidrocarburi saturate, atît hidrocarburi aromatice monociclice, cît şi hidrocarburi aromatice biciclice, reprezentarea grafică în diagramă triunghiulară nu poate duce la calcule exacte, deoarece în acest caz, în locul unei curbe binodale univoce, există o suprafaţă mărginită de proiecţia curbelor binodale discutate [2 şi 12]. În plus, în acest mod de reprezentare nu se poate obţine nici un fel de informaţie referitoare la raportul celor două serii omologe de hidrocarburi aromatice în fazele la echilibru.

Extracţia în sisteme cuaternare a fost numai în puţine cazuri studiată, pe sisteme ca: acetonă — cloroform — acid acetic — apă [3 şi 8]; benzen-alcooletilic-etilizovalerat — apă [13]; benzină-butadienă-izo-

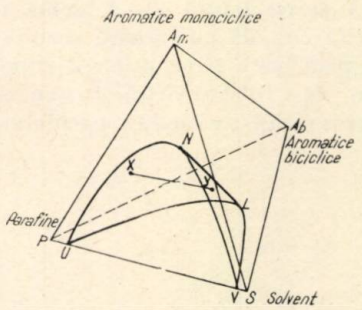



Fig. 1. Sistemul cuaternar; hidrocarburi aromatice monociclice; — hidrocarburi aromatice biciclice; — hidrocarburi parafinice — solvent.

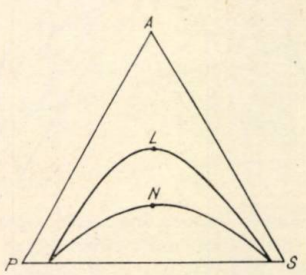



Fig. 2. Sistem cuaternar simplificat.

butenă-furfurol [11], benzen-izooctan-ciclohexanfurfurol [7].

Metoda propusă de Hunter [8] pentru calcularea compoziției fazelor la echilibru în asemenea sisteme a fost elaborată pentru amestecul acetonă-cloroform-acid acetic-apă, caracterizat prin aceea că dintre cele șase perechi posibile de componenți numai una prezintă miscibilitate parțială. Metoda prezintă avantajul că permite calcularea compoziției fazelor în echilibrul cuaternar numai pe baza diagramelor triunghiulare ale celor două sisteme ternare eterogene posibile.

Există și alte metode de calcul al sistemelor cuaternare, ca aceea care utilizează reprezentarea în prisme echilaterale [3], diagrame logaritmice plane [10], sau proiecții ortogonale pe planuri diferite [4], dar acestea necesită mai multe date experimentale.

Sistemul discutat ($A_m - A_b - S - P$) prezintă ca trăsătură comună cu sistemul menționat a lui Hunter faptul că și el are o singură pereche de componenți parțial miscibili ($S - P$). De aceea în prezenta lucrare se verifică în ce măsură metoda Hunter poate fi aplicată în cazul amestecului care interesează, cu scopul de a se stabili dacă experimentările dificile în sisteme cuaternare ar putea fi reduse la determinări pe amestecuri ternare.

Sistemul menționat, la care se urmărește separarea hidrocarburilor $A_m$ de $A_b$ cu solventul principal bioxid de sulf ($S$) și cu cel secundar *n*-heptan ($P$), este reprezentat în figura 3, din care se vede că cele două sisteme ternare cu miscibilitate parțială (de tipul 1, închise) sînt: $A_b - P - S$; $A_m - P - S$.

Celelalte două sisteme ternare: $A_b - A_m - S$; $A_b - A_m - P$ sînt formate din componenți complet miscibili.

Solidul format prin unirea curbelor binodale din sistemele $A_m - S - P$ și $A_b - S - P$ cu linii drepte care se găsesc în planuri perpendiculare pe baza $A_b - P - S$ și pe latura $P$—$S$ definește regiunea heterogenă. O conodă cuaternară rezultă din intersecția unui plan, care trece printr-o conodă a sistemului ternar $A_b$—$P$—$S$ și vîrful $A_m$, cu un al doilea plan, care trece printr-o conodă a sistemului $A_m$—$P$—$S$

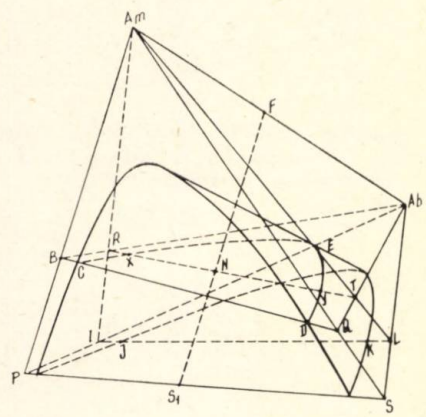



Fig. 3. Domeniul eterogen format în cazul sistemului hidrocarburi aromatice monociclice ($A_m$) — hidrocarburi aromatice biciclice ($A_b$) — *n*-heptan ($P$) — bioxid de sulf ($S$).

**Tabela 1**

SISTEMUL α-METILNAFTALINĂ (α mN), *n*-HEPTAN (H), BIOXID DE SULF, EXTRACȚII DISCONTINUE LA −25°C

| Amestec aromatic | Rație $SO_2$/amestec aromatic (greutate) | Soluție de rafinat | | | Rafinat | Soluție de extract | | | Extract | | Randament, % gr. | | | Coeficient de distribuție | | Selectivitate |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| α mN, % gr. | | $SO_2$, % gr. | α mN, % gr. | H, % gr. | α mN, % gr. | $SO_2$, % gr. | α mN, % gr. | H, % gr. | α mN, % gr. | recuperate α mN, % gr. | rafinat | extract | pierderi | α mN | H | |
| 64,0 | 1,5/1 | 24,5 | 18,4 | 57,1 | 24,4 | 64,5 | 26,2 | 9,3 | 74,0 | 91,8 | 21,5 | 76,4 | 2,1 | 1,42 | 0,163 | 8,7 |
| 66,0 | 2,7/1 | 17,5 | 10,4 | 72,1 | 12,7 | 76,9 | 18,4 | 4,7 | 79,4 | 96,0 | 20,0 | 77,7 | 2,3 | 1,77 | 0,0651 | 27,2 |
| 50,0 | 2,0/1 | 16,4 | 9,2 | 74,4 | 11,0 | 77,6 | 18,0 | 4,4 | 80,3 | 88,8 | 44,5 | 53,3 | 2,2 | 1,96 | 0,059 | 33,2 |
| 33,0 | 1,33/1 | 15,5 | 8,1 | 76,4 | 9,6 | 78,3 | 17,6 | 4,1 | 81,6 | 82,0 | 66,3 | 31,6 | 2,1 | 2,18 | 0,0536 | 40,7 |
| 10,0 | 0,4/1 | 13,0 | 4,7 | 83,2 | 5,4 | 83,4 | 14,1 | 2,5 | 85,1 | 47,6 | 94,4 | 3,4 | 2,2 | 3,00 | 0,03 | 100,0 |
| 10,0 | 1/1 | 11,5 | 2,5 | 86,0 | 2,9 | 90,0 | 8,3 | 1,7 | 83,0 | 76,3 | 90,2 | 7,8 | 2,0 | 3,32 | 0,0197 | 168,6 |
| 0,0 | — | 9,9 | 0,0 | 90,1 | — | 98,4 | 0,0 | 1,6 | — | — | — | — | — | — | — | — |

Tabela 2

SISTEMUL DIIZOPROPILBENZEN (DIPB), *n*-HEPTAN (H), BIOXID DE SULF, EXTRACȚII DISCONTINUE LA −25°C

| Amestec aromatic | Rație $SO_2$/amestec aromatic (greutate) | Soluție de rafinat | | | Rafinat | Soluție de extract | | | Extract | | Randament, în % gr. | | | Coeficient de distribuție | | Selectivitate |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| DIPB, % gr. | | $So_2$, % gr. | DIPB, % gr. | H, % gr. | DIPB, % gr. | $SO_2$, % gr. | DIPB, % gr. | H, % gr. | DIPB, % gr. | recuperare DIPB, % gr. | rafinat | extract | pierderi | DIPB | H | |
| 66,0 | 2,7/1 | 30,2 | 33,4 | 36,4 | 47,6 | 83,9 | 13,6 | 2,5 | 84,5 | 63,5 | 51,0 | 47,0 | 2,0 | 0,404 | 0,069 | 5,9 |
| 50,0 | 2,0/1 | 25,8 | 28,0 | 46,2 | 38,0 | 87,0 | 11,3 | 1,7 | 86,6 | 43,3 | 75,0 | 22,9 | 2,1 | 0,409 | 0,037 | 11,1 |
| 33,3 | 1,33/1 | 20,5 | 20,5 | 59,0 | 25,8 | 89,4 | 9,3 | 1,3 | 87,4 | 34,7 | 86,9 | 11,0 | 2,2 | 0,453 | 0,0221 | 20,5 |
| 10,0 | 0,4/1 | 13,5 | 8,4 | 78,1 | 9,6 | 93,3 | 6,0 | 0,7 | 91,0 | 18,2 | 98,0 | 1,0 | 1,0 | 0,714 | 0,009 | 79,0 |
| 10,0 | 1/1 | 11,2 | 5,4 | 83,4 | 6,0 | 95,2 | 4,3 | 0,5 | 88,0 | 36,8 | 95,8 | 2,0 | 2,2 | 0,800 | 0 0061 | 131,0 |
| 0,0 | — | 9,9 | 0,0 | 90,1 | — | 98,4 | 0,0 | 1,6 | — | — | — | — | — | — | — | — |

și vîrful $A_b$. Extremitățile acestei conode cuaternare se află pe suprafața solidului menționat. În figura 3, planul $B\,Q\,A_b$ care trece prin conoda $CD$ a sistemului ternar $A_m$—$P$—$S$ intersectează planul $ILA_b$, care trece prin conoda $JK$ a sistemului ternar $A_b$—$P$—$S$, pe linia $RT$. Conoda cuaternară este situată pe linia $RT$ și are punctele terminale $X$ și $Y$ plasate pe suprafața solidului. De aici reiese că în planul $B\,Q\,A_b$ se vor situa acele conode cuaternare care rezultă din intersecția acestui plan cu planurile care trec prin conodele sistemului $A_b$—$P$—$S$ și vîrful $A_m$.

Deci, pentru a se cunoaște compoziția fazelor în echilibru care rezultă dintr-un amestec cuaternar dat $N$, trebuie să se determine conoda cuaternară $XY$ din figura 3. Din această figură se observă că, pentru determinarea acestei conode, este necesar să se cunoască conodele ternare $CD$ și $JK$, precum și curba cuaternară $DEC$, care rezultă din intersecția planului $B\,Q\,A_b$ cu solidul. Rezolvarea acestei probleme se face prin metoda proiecțiilor ortogonale, care comportă relații cunoscute din geometria în spațiu și care, fiind destul de laborioasă, nu va fi prezentată în această lucrare.

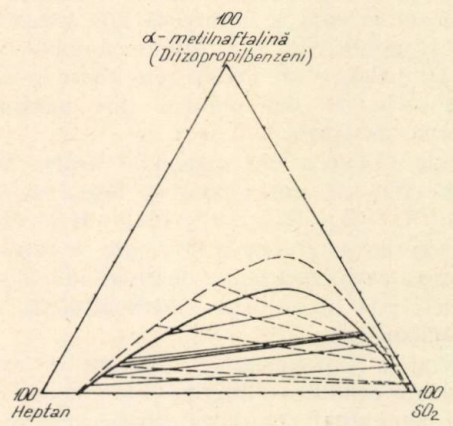



Fig. 4. Curba binodală a sistemului:
_____ α — metilnaftalină — heptan — $SO_2$;
..... diizopropilbenzen — heptan — $SO_2$.
(temperatura — 25°C).

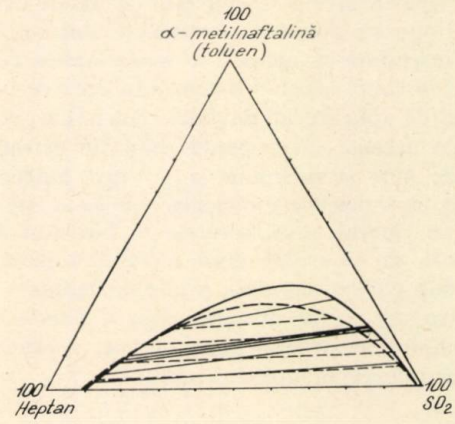



Fig. 5. Curba binodală a sistemului:
_____ α — metilnaftalină — heptan — $SO_2$;
..... toluen-heptan — $SO_2$;
(temperatura −25°C).

Tabela 3

SISTEMUL TOLUEN (T), *n*-HEPTAN (H), BIOXID DE SULF [9]. EXTRACȚII DISCONTINUE LA —25°C

| Soluție de rafinat | | | Rafinat | Soluție de extract | | | Extract | Coeficient de distribuție | | Selectivitate |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $So_2$, % gr. | T, % gr. | H, % gr. | T, % gr. | $SO_2$, % gr. | T, % gr. | H, % gr. | T, % gr. | T | H | |
| 25,2 | 18,8 | 56,0 | 25,2 | 67,8 | 20,6 | 11,6 | 64,0 | 1,09 | 0,206 | 5,3 |
| 19,0 | 13,0 | 68,0 | 16,0 | 76,4 | 16,5 | 7,1 | 70,0 | 1,27 | 0,104 | 12,2 |
| 14,9 | 8,6 | 76,5 | 10,0 | 85,6 | 11,0 | 3,5 | 76,0 | 1,30 | 0,046 | 28,4 |
| 11,0 | 2,5 | 86,5 | 2,8 | 91,1 | 6,3 | 2,6 | 70,2 | 2,52 | 0,030 | 84,0 |
| 9,9 | 0,0 | 90,1 | — | 98,4 | 0,0 | 1,6 | — | — | — | — |

Pentru verificarea metodei lui Hunter s-a ales ca model sistemul format din α-metilnaftalină (αmN), o fracțiune de diizopropilbenzeni (DIPB) și solvenții bioxid de sulf ($SO_2$) și *n*-heptan (H). Separarea prin extracție a unor asemenea hidrocarburi interesează deoarece separarea lor prin fracționare este dificilă din cauza temperaturilor de fierbere apropiate. Aparatura în care s-au efectuat extracțiile este aceea uzual folosită în acest scop [6].

Rezultatele obținute pentru amestecurile ternare αmN — $SO_2$ — H și DIPB — $SO_2$ — H sînt redate în tabelele 1 și 2. Pentru a verifica metoda Hunter și pentru cazul în care se utilizează altă hidrocarbură aromatică monociclică s-a folosit sistemul αmN—toluen (T) — $SO_2$ — H. Datele referitoare la sistemul ternar T—$SO_2$—H sînt preluate din literatură [9] și prezentate în tabela 3.

Curbele binodale ale sistemelor αmN—$SO_2$—H și DIPB—$SO_2$—H sînt redate în figura 4, iar ale sistemelor T—$SO_2$—H și αmN—$SO_2$—H în figura 5.

Din figurile și tabelele menționate se constată că selectivitatea ca și coeficientul de distribuție al aromaticelor descrește în ordinea α-metilnaftalină, toluen, diizopropilbenzeni.

Rezultatele experimentale obținute la extracția într-un singur echilibru a diferitelor amestecuri cuaternare de α-metilnaftalină și diizopropilbenzeni, respectiv de α-metilnaftalină și toluen cu bioxid de sulf și *n*-heptan sînt prezentate în tabela 4, împreună cu cele calculate prin metoda Hunter, din echilibrele sistemelor ternare respective.

Din această tabelă se constată că datele calculate și cele obținute direct experimental sînt apropiate, ceea ce înseamnă că metoda se poate aplica cu bune rezultate în cazul acestor sisteme. În ceea ce privește domeniul de aplicare al metodei Hunter, condiția pentru ca aceasta să se poată folosi la extracția cu bioxid de sulf și *n*-heptan și a altor hidrocarburi aromatice monociclice și biciclice este ca aceste hidrocarburi să rămînă total solubile în bioxidul de sulf și ca atare să nu existe decît o singură pereche de componenți parțial miscibili, și anume heptan—bioxid de sulf (se știe că, pe măsura creșterii ponderii catenelor în hidrocarburile alchilaromatice, acestea devin mai puțin solubile în bioxid de sulf).

## 2. Numărul de echilibre teoretice

Numărul de echilibre teoretice necesare pentru obținerea unei calități dorite a produselor finite (rafinat și extract) depinde în special de selectivitatea procesului de extracție considerat.

În cazul extracției cu bioxid de sulf și heptan, selectivitatea separării hidrocarburilor aromatice biciclice de acelea monociclice este de aproximativ 3—4 ori mai mică decît selectivitatea separării aromaticelor în ansamblul lor de *n*-heptan [5 și 6]. În consecință, dacă este necesar să se facă o separare netă între hidrocarburile alchilnaftalenice și cele alchilbenzenice, numărul de echilibre trebuie să fie substanțial mai mare (extractoare mai eficace) decît cel utilizat la separarea hidrocarburilor aromatice totale de cele parafinice. Dacă se lucrează pe aceleași extractoare, cu rații rezonabile de solvenți, nu se obține o bună separare.

Determinarea numărului de echilibre la extracția fracționată cu doi solvenți (în cazul amestecurilor cuaternare) reprezintă o problemă complicată și laborioasă, deoarece necesită reprezentări pe modele spațiale [12]. Pentru ușurarea calculelor, unii autori au introdus premise simplificatoare, ajungînd astfel la metode mai expeditive de determinare a numărului de echilibre necesare. Printre acestea se menționează metoda grafică a lui Treybal [12] și cea analitică a lui Alders [1].

Fără a intra în descrierea acestor metode, se vor arăta în tabela 5 rezultatele obținute, prin ambele metode, la separarea α-metilnaftalinei de fracțiunea de diizopropilbenzeni, cu bioxid de sulf și *n*-heptan, la —25°C, cu rații diferite de solvenți și cu condiția obținerii unui rafinat care să conțină 5% α-metilnaftalină și a unui extract cu 95% α-metilnaftalină. Pentru comparație, se va da în ultima coloană a tabelei 5 și numărul de echilibre necesar la separarea hidrocarburilor aromatice totale de *n*-heptan. În acest caz se vor considera ca aromatice totale o dată numai α-metilnaftalina, altă dată numai diizopropilbenzeni, aceasta pe considerentul arătat anterior, că diagrama triunghiulară în cazul unui amestec de hidrocarburi alchilaromatice din serii diferite nu conține de fapt o curbă univocă pentru delimitarea dominiului de eterogeneitate.

La această separație, din cauza numărului de libertăți mai mic, fixarea rației de solvenți, a compoziției amestecului supus extracției cu bioxid de sulf și a concentrației de aromatice în rafinat (5% gr.) determină implicit o anumită concentrație a aromaticelor în extract, care în această situație este pentru α-metilnaftalină în jur de 75% gr., iar pentru fracțiunea de diizopropilbenzen în jur de 85% gr.

Datele din tabela 5 arată o concordanță bună între rezultatele obținute după metoda Treybal și

**Tabela 4**

COMPARAȚIE ÎNTRE REZULTATELE EXPERIMENTALE ȘI CELE CALCULATE PRIN METODA „HUNTER"
EXTRACȚII DISCONTINUE LA −25°C
SISTEMUL DIIZOPROPILBENZEN (DIPB), α-METILNAFTALINĂ (α mN), *n*-HEPTAN (H), BIOXID DE SULF

| Amestec aromatic | | | | Determinat experimental, % gr. | | | | | | | | Calculat, în % gr. | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | soluție rafinat | | | | soluție extract | | | | soluție rafinat | | | | soluție extract | | | |
| $SO_2$, % gr. | α mN, % gr. | DIPB, % gr. | H, % gr. | $SO_2$ | α mN | DIPB | H | $SO_2$ | α mN | DIPB | H | $SO_2$ | α mN | DIPB | H | $SO_2$ | αmN | DIPB | H |
| 57,2 | 7,1 | 7,1 | 28,6 | 19,8 | 6,0 | 12,3 | 61,9 | 85,8 | 8,55 | 3,60 | 2,05 | 21,2 | 5,9 | 12,9 | 60,0 | 83,0 | 9,1 | 4,1 | 3,2 |
| 36,5 | 4,5 | 4,5 | 54,5 | 13,6 | 3,3 | 5,8 | 77,3 | 88,8 | 7,45 | 2,2 | 1,55 | 12,5 | 3,5 | 6,0 | 78,0 | 86,0 | 6,7 | 1,3 | 2,0 |
| 74,9 | 4,2 | 4,2 | 16,7 | 15,0 | 1,52 | 9,8 | 73,68 | 90,5 | 4,94 | 2,8 | 1,76 | 14,1 | 2,0 | 11,7 | 72,2 | 88,7 | 5,9 | 3,1 | 2,3 |
| 56,3 | 3,1 | 3,1 | 37,5 | 11,6 | 1,05 | 4,85 | 82,5 | 92,5 | 4,57 | 1,63 | 1,30 | 13,0 | 0,6 | 3,4 | 83,0 | 90,2 | 5,7 | 2,2 | 1,9 |
| 57,2 | 12,8 | 1,4 | 28,6 | 19,0 | 10,2 | 2,25 | 68,55 | 81,2 | 14,5 | 0,95 | 3,55 | 18,5 | 10,8 | 2,7 | 68,0 | 80,0 | 14,9 | 1,1 | 4,0 |

SISTEMUL TOLUEN (T), α-METILNAFTALINĂ (α mN), *n*-HEPTAN (H), BIOXID DE SULF

| Amestec aromatic | | | | Determinat experimental, în % gr. | | | | | | | | Calculat, în % gr. | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | soluție rafinat | | | | soluție extract | | | | soluție rafinat | | | | soluție extract | | | |
| $SO_2$, % gr. | α mN, % gr. | T, % gr. | H, % gr. | $SO_2$ | αmN | T | H | $SO_2$ | α mN | T | H | $SO_2$ | α mN | T | H | $SO_2$ | α mN | T | H |
| 57,2 | 7,1 | 7,1 | 28,6 | 18,4 | 3,7 | 6,8 | 71,1 | 79,6 | 9,35 | 7,60 | 3,45 | 20,0 | 3,4 | 6,6 | 70,0 | 78,2 | 9,9 | 8,3 | 3,6 |
| 74,9 | 4,2 | 4,2 | 16,7 | 14,0 | 1,2 | 4,6 | 80,2 | 89,2 | 4,85 | 4,10 | 1,85 | 12,7 | 1,7 | 6,3 | 79,3 | 87,5 | 5,4 | 4,8 | 2,3 |

**Tabela 5**

NUMĂRUL DE ECHILIBRE TEORETIC NECESARE

| Raţia de solvent/ amestec aromatic (în greutate) | Separarea α-metilnaftalinei de diizopropilbenzeni | | Separarea hidrocarburilor aromatice de *n*-heptan * | |
|---|---|---|---|---|
| | metoda Treybal | metoda Alders | α-metilnaftalină-heptan | diizopropilbenzen-heptan |
| $SO_2$ : 3/1 Heptan: 2/1 | 9,8 | 8,5 | 1,5 | 4,5 |
| $SO_2$ : 1,5/1 Heptan: 1/1 | 11,5 | 11,0 | 2,0 | 5,5 |

* Pentru acest caz, raţia de solvent este socotită pentru raportul $SO_2$/amestec aromatic + heptan.

metoda Alders, precum şi că dublarea raţiei de solvent determină o reducere relativ mică a numărului necesar de echilibre. Acest fenomen se explică pe baza selectivităţilor apropiate în cazul raţiilor respective [6]. În ceea ce priveşte cifrele din ultimele coloane, acestea ilustrează cantitativ cele menţionate cu privire la separarea aromaticelor în ansamblu, comparativ cu separarea aromaticelor între ele.

**Bibliografie**


1. Alders, L. Liquid – Liquid Extraction. Theory and Laboratory Practice, Elsevier, Netherland, 1959.
2. Alders, L. În: J. Inst. Petrol., **42**, nr. 392, 1956, p. 228.
3. Brancker, A. V., Hunter, G. T. şi Nash, W. A. În: I.E.C. **33**, nr. 7, 1941, p. 880.
4. Cruickshank B. J., A. şi colab. În: I.E.C., **42**, nr. 10, 1950, p. 2 154.
5. Grigoriu, D. şi Bogdan, M. În: Rev. Chim. **18**, nr. 11, 1967, p. 661.
6. Grigoriu, D. şi Bogdan, M. În: Rev. Chim. **19**, nr. 2, 1968, p. 82.
7. Hentey, J. C. şi colab. În: J. Appl. Chem., **14** april., 1964, p. 148.
8. Hunter, G. T. În: I.E.C., **34**, nr. 8, 1942, p. 963.
9. Salterfield, M.C. şi colab. În: I.E.C., **47**, nr. 7, 1955, p. 1 458.
10. Smith, C. J. În: I.E.C., **36**, nr. 1, 1944, p. 68.
11. Smith, A. S. şi Brown, B. T. În: I.E.C., **34**, 1945, p. 1 047.
12. Treybal, E.R. Liquid Extraction, Mc Graw-Hill, New-York, 1963, p. 238, 308.
13. Yi-Chung Chang şi Moulton, W. R. În: I.E.C., **44**, nr. 10. 1953, p. 2 350.


△ △ △

# HOTĂRÎREA

## Comitetului Executiv al C.C. al P.C.R. şi a Consiliului de Miniştri al Republicii Socialiste România cu privire la consiliile ştiinţifice ale institutelor de cercetări

Conferinţa Naţională a Partidului Comunist Român din decembrie 1967, analizînd formele de conducere şi de organizare a întregii vieţi sociale din ţara noastră, a evidenţiat necesitatea luării unor măsuri noi de perfecţionare a îndrumării şi coordonării activităţii de cercetare ştiinţifică. Măsurile adoptate prevăd îmbunătăţirea formelor şi a metodelor de organizare şi conducere a activităţii institutelor de cercetare, în scopul creşterii iniţiativei şi răspunderii conducerilor acestor unităţi, în îndeplinirea sarcinilor ce le revin.

Publicată în Buletinul oficial al Republicii Socialiste România, partea I, nr. 125, septembrie, 1968 Hotărîrea Comitetului Executiv al Comitetului Central al Partidului Comunist Român şi a Consiliului de Miniştri al Republicii Socialiste România cu privire la consiliile ştiinţifice ale institutelor de cercetări, are o importanţă deosebită pentru dezvoltarea în perspectivă a activităţii de cercetare ştiinţifică.

Aşa după cum prevede hotărîrea, consiliul ştiinţific conduce întreaga activitate a institutului respectiv, urmăreşte ca cercetarea ştiinţifică să răspundă, prin conţinutul său, cerinţelor construcţiei socialiste, asigură o rapidă valorificare a rezultatelor obţinute, precum şi administrarea şi gospodărirea mijloacelor materiale şi financiare, în vederea îndeplinirii sarcinilor ce le revin.

Hotărîrea arată modul de organizare a consiliului ştiinţific şi felul în care funcţionează.

Este un organ deliberativ care îşi desfăşoară activitatea pe colective de specialitate cu sarcini concrete, hotărîrile urmînd a se lua în plenul consiliului ştiinţific. Consiliul răspunde în mod colectiv de activitatea institutului, precum şi de hotărîrile luate în legătură cu atribuţiile ce-i revin. Totodată, fiecare membru răspunde atît pentru îndeplinirea sarcinilor în compartimentele ce-i sînt repartizate, cît şi pentru întreaga activitate a institutului. Printre atribuţiile consiliului ştiinţific sînt subliniate în primul rînd: aprobarea proiectelor planurilor anuale şi de perspectivă privind tematica de cercetare ştiinţifică, stabilirea măsurilor de ansamblu privind realizarea şi valorificarea temelor de cercetare prevăzute în planuri, stabilirea acţiunilor de colaborare şi cooperare ştiinţifică şi tehnologică cu organizaţii de cercetare şi alte unităţi din ţară. Colectivul aprobă proiectul planului de manifestări ştiinţifice interne şi de participare la manifestări ştiinţifice externe, analizează periodic activitatea institutului, aprobă structura organizatorică a acesteia şi liniile directoare în privinţa recrutării, pregătirii, selecţionării şi promovării cadrelor de cercetare, avizează lucrările de cercetare ştiinţifică încheiate de o importanţă deosebită, aprobă planul anual financiar şi urmăreşte executarea acesteia, precum şi documentele tehnico-economice pentru investiţiile necesare lărgirii bazei materiale. Totodată, consiliul ştiinţific aprobă importul de utilaje şi aparate prevăzute în planul de investiţii al institutului, asigură îmbunătăţirea continuă a condiţiilor de muncă şi de viaţă ale salariaţilor.

Directorul institutului asigură, printre altele, organizarea îndeplinirii hotărîrilor consiliului ştiinţific, încheie contracte de cercetare ştiinţifică şi de acordare a asistenţei tehnico-ştiinţifice de specialitate cu diferite unităţi, reprezintă şi angajează institutul în relaţiile cu persoanele juridice şi fizice.

În sectorul nostru, ca de altfel în toate ramurile industriale, au luat fiinţă aceste consilii. Urmînd neabătut linia trasată de Conferinţa Naţională a P.C.R. din decembrie 1967, aplicînd în mod creator hotărîrea menţionată noile organe de conducere ale institutelor de cercetări vor aduce o contribuţie deosebită la dezvoltarea producţiei industriale în sectorul chimic, la progresul general al economiei naţionale al ţării noastre

Fl. Bunuş, I. Matei şi V. Sporea

# PRELUCRAREA ALCALINĂ A UNOR MINEREURI DE URANIU

Prelucrarea minereurilor de uraniu în vederea obţinerii unor concentrate chimice care să se preteze operaţiilor ulterioare de purificare şi fabricare a combustibilului nuclear se face în prezent cu ajutorul cîtorva procedee aplicate la scară industrială.

Dintre acestea merită să se menţioneze doar două, ţinînd seama de importanţa lor practică.

Unul dintre aceste procedee, cunoscut sub denumirea de procedeul acid, este cel mai răspîndit şi cel mai eficace. În acest caz, atacul minereului se face cu acid sulfuric, uraniul împreună cu alte elemente sînt trecute în soluţie. Din soluţia respectivă uraniul este recuperat cu ajutorul schimbătorilor de ioni, iar în final este precipitat sub forma unui concentrat brut impur (yellow-cake).

Pentru ca procedeul acid să fie economic, este absolut necesar ca minereul să nu conţină componente cu caracter bazic (carbonaţi). În multe cazuri, însă, acest deziderat nu este realizat, deoarece minereul conţine carbonaţi de Ca şi Mg peste 5%. Dacă aceşti componenţi nu pot fi separaţi printr-o prelucrare fizică prealabilă, aplicarea procedeului acid devine neeconomică.

În această ultimă alternativă destul de frecventă se aplică procedeul alcalin. Reactivul de atac folosit este carbonatul de sodiu (soluţie).

Procedeul alcalin prezintă unele dezavantaje faţă de cel acid, dintre care se menţionează următoarele: timp de reacţie mai mare, temperatură mai ridicată şi măcinare mai fină a minereului. Aceşti factori compensează reactivitatea scăzută a carbonatului de sodiu.

Sulfurile prezente dăunează procedeului, deoarece consumul de $Na_2CO_3$ creşte, avînd loc următoarea reacţie:

$$2\,FeS_2 + 8\,Na_2CO_3 + 15/2\,O_2 + 7\,H_2O = 2\,Fe(OH)_3 + 4\,Na_2SO_4 + 8\,NaHCO_3 \quad (1)$$

Nu sînt acceptabile conţinuturi de sulf în minereu (cu sulfură) mai mari de 0,5%.

Procedeul alcalin prezintă unele avantaje importante care trebuie menţionate:

— soluţiile sînt foarte pure, astfel că folosirea schimbătorilor de ioni la recuperarea uraniului este inutilă;

— consum redus de reactivi de atac (acesta se recuperează în cea mai mare parte);

— nu se pun probleme de coroziune, astfel că aparatura folosită este uşor de construit.

Acestea sînt în linii mari punctele care deosebesc cele două procedee. În cadrul fiecărui procedeu apar desigur unele mici modificări, care însă nu schimbă principiul metodei.

Oricare ar fi procedeul aplicat, solubilizarea uraniului se poate face numai dacă acesta se află sub forma uraniului hexavalent.

Uraniul din minereuri poate fi de origine primară $U^{4+}$ sau secundară (oxidat parţial la $U^{6+}$). În general se află sub formă de uraninit şi pechblendă ($UO_2$ respectiv $U_3O_8$), însă nu este exclusă existenţa altor combinaţii chimice.

Orice procedeu aplicabil la scară industrială urmăreşte atingerea unor randamente de extracţie maxime. Deoarece viteza de dizolvare a uraniului este practic egală cu viteza de oxidare a lui, rolul oxidantului va fi deosebit de important.

Avîndu-se în vedere scopul propus în această lucrare, se va trata în cele ce urmează numai procedeul alcalin.

Oricare ar fi teoriile propuse privind mecanismul reacţiilor de oxidare (o teorie după De Sesa a complexului activat) [4 şi 5] trebuie să se ţină seama de faptul că viteza de dizolvare a uraniului depinde şi de viteza de difuzie în mediu. Un rol hotărîtor are desigur difuzia în faza solidă.

Ţinîndu-se seama de legile difuziei, se pot aprecia parametrii mai importanţi care urmează să fie studiaţi şi care au un rol hotărîtor în extracţia uraniului. Aceştia sînt: granulaţia minereului, concentraţia reactivului de atac, raportul solid-lichid ($S/L$), oxidantul folosit, temperatura şi timpul de reacţie, eficienţa amestecării.

Reacţiile chimice care au loc atît cu $U^{4+}$, cît şi cu $U^{6+}$, sînt date în continuare [2, 3, 4 şi 5]:

$$UO_3 + 3\,CO_3 — — + H_2O \rightarrow [UO_2(CO_3)_3]^{4-} + 2\,OH^- \quad (2)$$

$$UO_2 + 1/2\,O_2 + 3CO_3^- + H_2O \rightarrow [UO_2(CO_3)_3]^{4-} + 2OH^- \quad (3)$$

Prezenţa ionilor $OH^-$ trebuie să fie eliminată pentru a preveni reacţia:

$$2[UO_2(CO_3)_3]^{4-} + 6\,OH^- + 2Na^+ \rightarrow Na_2U_2O_7 + 6CO_3^{- -} + 3H_2O \quad (4)$$

Pentru evitarea acestui proces, soluţia alcalină de atac conţine şi $NaHCO_3$, care va reacţiona cu NaOH rezultat din reacţiile (2) şi (3):

$$HCO_3^- + OH^- \rightarrow CO_3^{- -} + H_2O \quad (5)$$

Bicarbonatul poate rezulta datorită prezenţei $FeS_2$, aşa cum se observă în reacţia (1), însă aproape

întotdeauna, acesta se introduce în soluția inițială de atac o dată cu $Na_2CO_3$.

De cele mai multe ori oxidantul preferat este aerul atmosferic, alteori însă sînt necesari oxidanți mai puternici, ca: oxigen cu atac în autoclavă, $KMnO_4$, cupru amoniacal Cu $(NH_3)_4^{2+}$ Fe $(CN)_6^{3-}$, $Ag^+$ etc. Acești reactivi cu caracter oxidant (în mediul alcalin) sînt costisitori și în general se caută a se evita folosirea lor.

## APARATURA ȘI MODUL DE LUCRU

În vederea realizării unei aparaturi eficiente și economice, s-a propus aplicarea la scară de laborator a reactoarelor de tip pachucas. În prezent, acestea se folosesc aproape pretutindeni la scară industrială. Astfel, se vor reproduce parțial anumite procese la scară de laborator, iar parametrii obținuți vor putea fi verificați în pilot și apoi aplicați industrial.

În acest studiu s-au folosit două tipuri de pachucas (fig. 1 și 2). În ambele cazuri s-a utilizat aer de barbotare, care se introduce printr-un tub central. În reactorul de formă cilindrică se introduce minereul măcinat fin, precum și soluția alcalină necesară atacului. Amestecarea celor două faze se face cu ajutorul dispozitivului de barbotare cu aer. Acesta, pe lîngă faptul că realizează omogenitatea dorită, are și rolul de oxidant necesar la obținerea uraniului în starea de valență $6^+$. Cele două tipuri de pachucas utilizează două sisteme diferite de realizare a amestecului. Primul tip are un dispozitiv central așa cum se vede în figura 1, care realizează un amestec simplu. Ambele tipuri au dat rezultate bune. Al doilea tip este prevăzut cu un refrigerent pentru a se menține condiții de reacție constante. Tipul 1 de pachucas nu este prevăzut cu refrigerent, iar pentru respectarea condițiilor optime de lucru, respectiv compensarea apei evaporate, se introduce apă, menținîndu-se în permanență nivelul inițial.

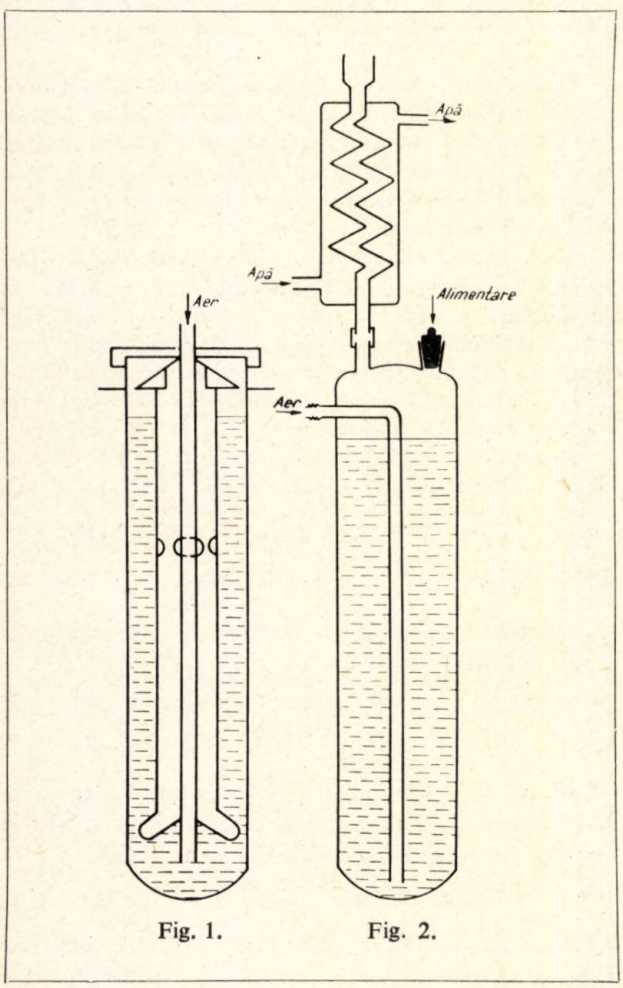



Fig. 1. Fig. 2.

Într-o serie de determinări s-a menținut o tărie ionică constantă, alteori aceasta a variat în limite de la 0 la 20%, fără însă a fi afectat mersul reacțiilor.

Experimentările s-au efectuat într-o baterie de 10 pachucasuri încălzite la 85°C, pe o baie de apă comună. Evaporarea este destul de intensă, ținîndu-se seama de debitul de aer de barbotare care, chiar dacă nu are timp să devină saturat (viteza mare), antrenează vaporii de apă. Întregul sistem funcționează discontinuu, adică cu o încărcare inițială și o evacuare la terminarea reacției.

Pachucasul se încarcă cu minereu și soluție, apoi se urmărește influența unor parametrii asupra randamentului de extracție a uraniului.

Studiul se face prelevînd probe la anumite intervale de timp pentru diferite condiții de lucru.

## METODE DE ANALIZĂ

a. *Analiza uraniului*

Determinarea uraniului în minereu, reziduuri și soluții s-a făcut aplicînd o metodă volumetrică verificată în laborator, care a dat rezultate concludente.

Principiul metodei: minereul (rezidiuul) sau soluția se atacă cu un amestec de HCl concentrat + $HNO_3$ concentrat și, eventual, $HClO_4$ concentrat, cînd U este trecut la forma $U^{6+}$.

După separarea sulfurilor unor metale, $U^{6+}$ se reduce [9, 11 și 12] cu hidrosulfit la $U^{4+}$, care apoi se precipită ca fosfat în prezența toriului purtător neizotopic (coprecipitare pe fosfat de toriu). Fosfatul de toriu și uraniu se redizolvă în $H_2SO_4$ concentrat, iar $U^{4+}$ este titrat cu vanadat de amoniu la $U^{6+}$ în prezența difenilaminosulfonatului de Ba și a acidului fenilantranilic ca indicatori.

b. *Determinarea* $SO_4^{2-}$ *în soluții* [12]

Se face după metoda gravimetrică cunoscută, de precipitare cu $Ba^{2+}$.

c. *Determinarea* $MoO_4^{2-}$ *în soluții* [12]

Se face după o metodă gravimetrică cu oxină.

d. *Determinarea* $Cu^{2+}$ *în soluții* [12]

Apariția acestuia este accidentală și explicația s-a dat cu ajutorul $^{64}Cu$ radioactiv folosit ca trasor. Determinarea existenței lui se face cu α-benzoinoximă sau salicilaldoximă.

e. Pentru cercetarea prezenței altor ioni ca impurități în soluțiile de la lesiere, s-au mai folosit diferite metode analitice specifice (reactivi organici).

Soluțiile obținute fiind foarte pure, singurele impurități stabilite au fost $SO_4^{2-}$, $MoO_4^{2-}$ și accidental $Cu^{2+}$.

## EXPERIMENTĂRI EFECTUATE ȘI DISCUȚII ASUPRA REZULTATELOR OBȚINUTE

Experimentările s-au efectuat pe trei probe cu caracter bazic, care se vor nota pentru ușurință cu *A*, *B*, *C*. Conținutul în uraniu al minereurilor variază.

Nu se va insista asupra caracteristicilor fizico-chimice ale minereului, deoarece acestea sînt date în literatură [1].

### 1. Rolul granulometriei minereului

Cu cît finețea minereului este mai avansată, cu atît contactul între reactanți este mai intim și deci reacția va decurge mai complet. Există, totuși, o limită pînă la care se poate merge cu măcinarea minereului, legată de condițiile de extrapolare la scară industrială, respectiv de consumul de energie, dimensionarea utilajelor și mai ales de separarea ulterioară a celor două faze.

Pentru stabilirea granulometriei se ajunge deci la un compromis.

În această lucrare s-au folosit mai multe granulometrii pentru fiecare probă, ceilalți parametrii fiind menținuți constanți.

În figura 3 se dau rezultatele determinărilor, randamentul de extracție în funcție de granulație. Probele *A* și *C* dau randamente acceptabile numai în cazul unei granulații de 0,075 mm sau mai mici. Proba *B* permite folosirea unei granulații de 0,10 mm. Studiul unei granulometrii sub 0,075 mm nu prezintă avantaje economice.

### 2. Rolul concentrației soluției și a oxidantului suplimentar

Determinările anterioare au stabilit că granulația optimă este de 0,075 mm.

Așa după cum s-a menționat în partea introductivă, în această lucrare s-a folosit un amestec de carbonat și bicarbonat de sodiu. Lucrările prealabile au stabilit că este de dorit a se utiliza o cantitate de bicarbonat corespunzătoare lui 1/2 din carbonatul de sodiu. S-a urmărit apoi variația randamentelor de extracție în funcție de concentrația reactivului de atac, precum și de prezența unor oxidanți chimici.

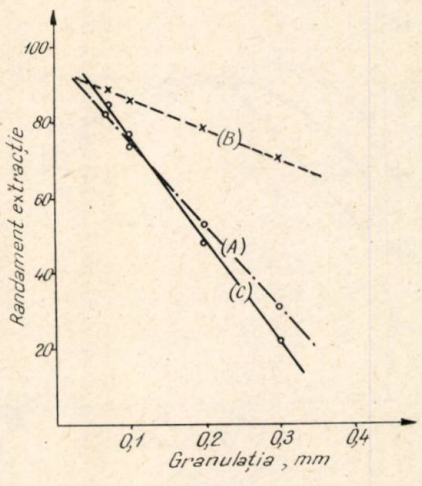



Fig. 3.

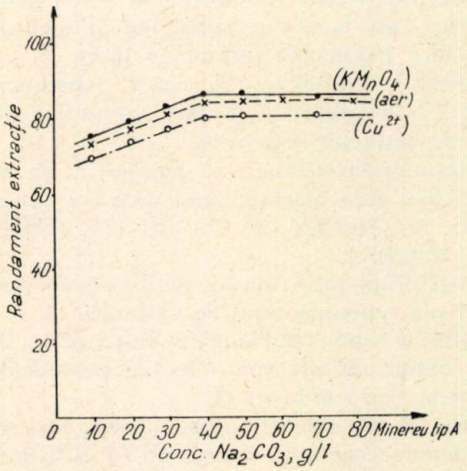



Fig. 4.

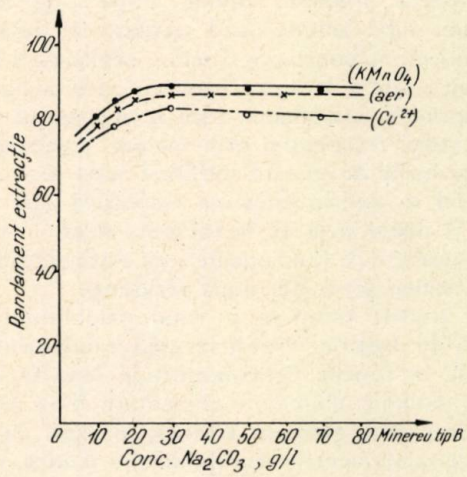



Fig. 5.

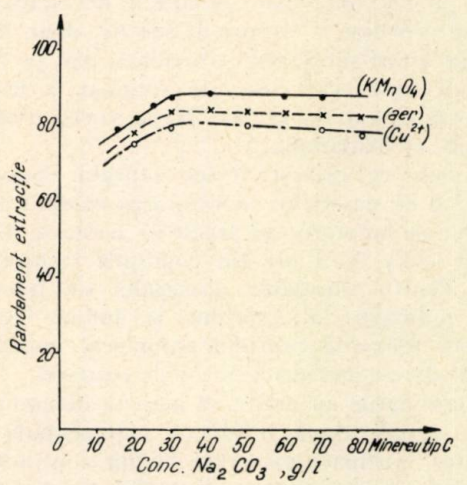



Fig. 6.

Rezultatele obținute sînt redate în figurile 4, 5, 6, corespunzătoare celor trei probe (*A*, *B*, *C*). Condițiile de lucru s-au menținut constante și s-au luat în considerare parametrii optimi de lucru.

Raportul solid-lichid în aceste experimentări a fost de 1/2, deoarece valori mai mari au dus la randamente de extracție micșorate.

Determinările efectuate au demonstrat că proba *A* este cel mai greu atacată, fiind necesare concentrații minime în $Na_2CO_3$ de 40—50 g/l ($NaHCO_3$ = = 20—25 g/l).

Concentrații mai ridicate nu justifică eventualele creșteri ale randamentului de extracție.

Astfel se obțin randamente între 82 și 86% în uraniu extras. Aceste valori fac ca procedeul să fie rentabil la scară industrială.

Proba *B* este cel mai ușor atacată, căci se ating randamente acceptabile (peste 85%) la concentrații de $Na_2CO_3$ de 15—20 g/l. Pentru proba *C* valori similare se obțin la concentrații de 25—30 g/l.

Randamentele s-au calculat luîndu-se în considerare rezultatele analizei pe soluții, cît și pe reziduuri. Pentru probele *B* și *C*, valorile respective coincid pînă la atingerea timpului optim, după care valorile calculate după soluție scad treptat, iar cele după reziduuri rămîn constante. Singura explicație a acestui fenomen poate fi atribuită formării unor componente cu proprietăți adsorbante, care reține uraniul, acesta fiind, totuși, recuperabil prin spălare. Analizele efectuate pe apele de spălare confirmă acest lucru.

Astfel se explică diferența respectivă care pentru proba *A* apare încă de la început. Acest lucru face să se considere că randamentele de extracție reale sînt numai acelea provenite după reziduuri.

S-a studiat totodată și rolul oxidantului suplimentar. În figurile respective apar randamentele de extracție în funcție de concentrația $Na_2CO_3$ pentru diferiți oxidanți chimici suplimentari. S-ar părea că în unele cazuri prezența $KMnO_4$ ar mări cu cîteva procente randamentele de solubilizare. Totuși, valorile obținute în toate cazurile nu justifică aplicabilitatea $KMnO_4$, ținîndu-se seama că acesta este destul de scump. În ceea ce privește ceilalți oxidanți, utilizarea lor nu pare rațională, deoarece rezultatele obținute, nu depășesc pe aceela care au rezultat din oxidarea simplă cu aer. Așa cum au arătat măsurătorile, în decursul primelor 5—10 ore de reacție, doar $KMnO_4$ aduce un aport substanțial la oxidare, dar, pe măsură ce timpul crește, acest efect este diminuat, iar la timpul considerat optim nu se mai poate vorbi practic de un aport al oxidantului.

În ceea ce privește rolul cuprului amoniacal, [5, 6, 7 și 8], descris de literatură ca oxidant, experimentările de laborator au arătat că acesta se descompune în circa 2—3 ore (în condițiile respective de lucru). Pentru elucidarea procesului s-a folosit un izotop radioactiv al cuprului, și anume $^{64}Cu$. Se consideră folosirea cuprului amoniacal ineficace în procesul de oxidare (catalizator de oxidare).

Determinările au arătat că această descompunere are loc practic după o funcție exponențială și că activitatea reziduală măsurată cu un contor G—M cu imersie se datorește mai curînd produsului de solubilitate al carbonatului bazic format, decît complexului marcat inițial. Ionii de cupru introduși în soluție precipită un carbonat bazic, care antrenează o parte din uraniu trecut în soluție, explicînd pantele respective.

Aceste experimentări pun serios la îndoială rolul de oxidant al complexului cupruamoniacal, dacă acesta nu este stabilizat (probabil cu amine).

Pentru verificarea capacităților de oxidare s-au măsurat în laborator potențialele redox la 5—10 ore de la începutul reacției. Fără a intra în detalii, se remarcă că valorile acestuia, atunci cînd s-a lucrat cu $KMnO_4$ erau cuprinse între 0,335 și 0,410 V, iar pentru aer și ceilalți oxidanți, cu excepția $K_3Fe(CN)_6$, valorile erau de circa 0,331—337 V. Pentru cazul cînd s-a folosit ca oxidant $K_3Fe(CN)_6$, valorile respective se situau între 0,315 și 0,318 V. Potențialele redox s-au determinat la $pH = 10$ și temperaturi de 60°C.

Se accentuează că măsurătorile s-au efectuat pentru condiții de lucru identice. Ținîndu-se seama că potențialul redox standard pentru $U^{6+} + 2\,e^- \rightarrow U^{4+}$ este de 0,33 V, iar în condițiile actuale 0,32 V (deși comparațiile trebuie făcute cu atenție) se poate totuși explica de ce randamentele de extracție sînt mai mici cînd se folosește ca oxidant fericianura și ceva mai mari cînd se folosește permanganatul (comparativ cu aerul).

### 3. Rolul timpului de reacție

Stabilirea unui timp optim de reacție la atacul alcalin al minereului prezintă importanță atît la dimensionarea utilajului, cît și prin faptul că în timpul reacției se formează componente cu caracter adsorbant. Formarea lor și implicit consumul de reactivi cresc cu timpul de reacție.

Rezultatele determinărilor efectuate privind variația randamentelor de extracție în funcție de timp sînt date în figura 7 pentru probele *A*, *B*, *C*.

Pentru probele *B* și *C*, randamentele sînt date după soluții, pentru a se vedea variația lor în timp. Aceste randamente coincid cu cele stabilite după reziduuri pînă la timpul optim, după care uraniul

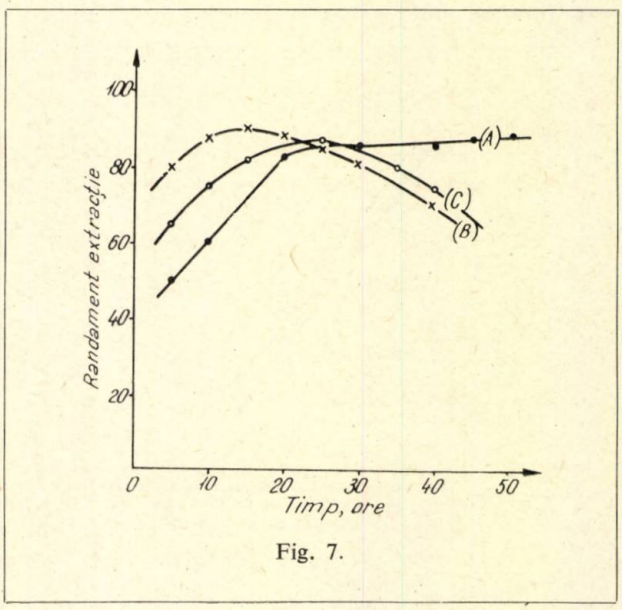



Fig. 7.

din soluție este adsorbit parțial. Randamentele reale după depășirea timpului optim sînt cele calculate după reziduuri.

Pentru proba *A* unde componentele cu caracter adsorbant apar de la început, curba variației celor două tipuri de randamente diferă. Pentru cazul probei *A* s-a trasat curba numai pentru randamentele calculate după rezidu uricăci acestea indică valorile reale. În situația respectivă există un timp optim, după atingerea căruia randamentul de extracție este constant. Această ultimă observație este valabilă și pentru probele *B* și *C*.

Timpurile optime stabilite sînt: pentru proba *A* 40—45 de ore, pentru proba *B* 10—15 ore, iar pentru proba *C* 25 de ore. Se reamarcă faptul că proba *A* este cel mai greu de atacat, urmată de *C* și *B*. În aceeași ordine scad și concentrațiile soluțiilor de atac. În figurile respective, curbele s-au trasat considerînd că ceilalți parametrii sînt constanți, iar valorile folosite au fost cele optime.

În ceea ce privește caracterul adsorbant al componenților din faza solidă, nu există nici un dubiu, avîndu-se o confirmare în figura 7, precum și discordanța între randamentele de extracție calculate fie după faza solidă, fie după cea lichidă. O confirmare în plus a fenomenului respectiv a fost stabilită prin folosirea unei rășini anionice pentru recuperarea uraniului din pulpă [13], cînd s-a constatat după un bilanț (soluții) că se valorifică mai mult uraniu decît există în soluție cu exact aceeași valoare de 20% cît s-a stabilit că se adsoarbe.

Pentru a verifica natura componenței adsorbante, s-a pornit de la Fe $(OH)_3$ rezultat în reacția (1), prezența fiindu-i confirmată de însăși reacția (1) existentă ($NaHCO_3$ și $Na_2SO_4$). Astfel s-au luat soluții cu un conținut de 0,6—0,8 g/l $U^{4+}$ în care s-au introdus fie ioni $Fe^{3+}$ (cînd rezultă atît hidroxid, cît și carbonat bazic de fier), fie Fe $(OH)_3$ preformat.

În toate cazurile s-au obținut rețineri (adsorbții) ale uraniului de pînă la 20%. Prezența unui electrolit cum este $KClO_3$ înlătură acest fenomen, probabil prin schimbarea sarcinilor electrice ale precipitatului.

Există astfel o adsorbție de suprafață și probabil și una de tip II (internă), cînd uraniul este reținut însă destul de labil (recuperare prin deplasarea echilibrului cu un schimbător de ioni). Existența unor componente cu caracter de schimb ionic eficace este destul de improbabilă pentru următoarele motive:

În natură nu există rășini anionice sau, dacă există (unele proteine cu radicali $NH_2$ cu caracter anionic) nu sînt efective în domeniul de $p$H = 10. Componentele cationice existente în natură și eficace în domeniul nostru de $p$H nu pot reține uraniul prezent ca anion. Dacă însă ar scădea $p$H-ul în timpul reacției și ar exista cationi $UO_2^{2+}$, procesul ar avea loc, fapt destul de improbabil.

## 4. Rolul temperaturii de reacție

În această lucrare s-a urmărit rolul temperaturii de reacție asupra randamentului de extracție. S-a observat că, la temperaturi mai ridicate, randamentul de extracție crește.

Temperatura optimă stabilită este de circa 85°C. Temperaturi mai ridicate duc la evaporări accentuate, însoțite de variații în parametrii de lucru, iar temperaturi mai scăzute duc la prelungirea timpului de atac. Rolul temperaturii apare în figura 8.

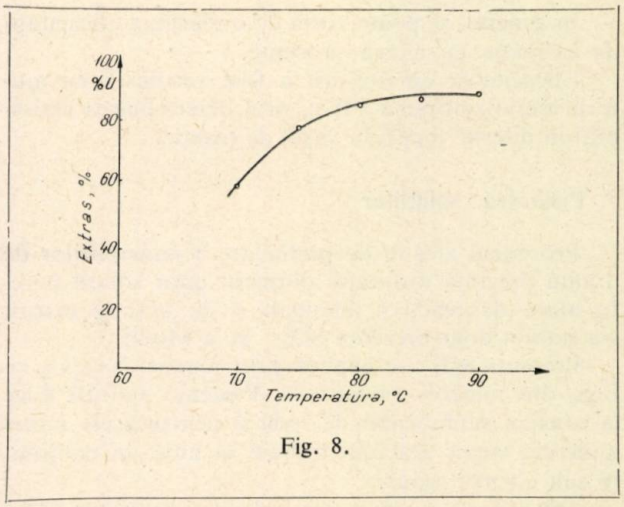



Fig. 8.

## 5. Concentrația soluțiilor obținute

Soluțiile obținute sînt destul de diluate. Recuperarea uraniului s-ar putea face cu schimbători de ioni (anionici) [9 și 10], însă prezența ionilor $CO_3^{2-}$ și $HCO_3^-$, ca și a unor impurități ($SO_4^{2-}$ și $MoO_4^{2-}$) ar putea duce la dificultăți legate de o adsorbție preferențială. Ținîndu-se seama de acest lucru, s-a căutat aplicarea unei metode cunoscute și discutate chiar în această lucrare, legată de distrugerea complexului $Na_4[UO_2(CO_3)_3]$ cu NaOH și precipitarea diuranatului $Na_2U_2O_7$ (yellow-cake). Realizarea acestui procedeu cu un randament acceptabil presupune însă existența unor soluții cu concentrații de peste 1,5 g/l uraniu. Deoarece soluțiile obținute nu ating aceste valori, s-au efectuat lucrări de laborator în care s-a mărit raportul $S/L$ la l. În acest caz, randamentele de extracție sînt întrucîtva reduse, 80%, probabil datorită unei eficacități mai mici a sistemului de barbotare. Pentru mărirea acestor randamente s-a constatat că sînt necesare concentrații de reactivi și timpi de reacție mai ridicați.

S-au mai efectuat recirculări ale soluțiilor obținute peste minereu proaspăt. În acest caz s-au atins concentrațiile dorite la randamente de extracție de ordinul 80—82%.

O altă metodă folosită a constat în efectuarea concentrării soluției direct în pachucas.

## 6. Rolul dispozitivului de barbotare

În capitolul introductiv s-a menționat că s-au efectuat determinări folosind două tipuri de pachucas. Atunci cînd s-a folosit tipul 2 de pachucas, care lucrează în regim constant, s-au obținut randamente de extracție mai mari decît cu tipul 1. De altfel, și literatura confirmă superioritatea dispozitivului de barbotare folosit la tipul 2 (prezența refrigerentului nu permite evaporarea soluției). Lucrînd cu acest tip nou de pachucas, s-au obținut următoarele randamente de extracție în condițiile optime de lucru:

— Pentru proba *A* 82—86%.
— Pentru proba *B* 87—91%.
— Pentru proba *C* 84—88%.

În general, se poate vorbi de o mărire a eficacității de extracție cu cîteva procente.

Eficacitatea amestecării a fost verificată cu ajutorul radioizotopului $^{64}Cu$, prin determinarea activității în diferite locuri în vasul de reacție.

## 7. Puritatea soluțiilor

Procedeul alcalin de prelucrare a minereurilor de uraniu prezintă avantajul obținerii unor soluții pure. În afară de reactivii adăugați și de uraniul extras, s-a stabilit doar prezența $SO_4^{2-}$ și a $MoO_4^{2-}$.

Prezența $SO_4^{2-}$ se explică prin reacția $Na_2CO_3$ cu $FeS_2$ din minereu (reacția 1). Prezența sulfurii duce la consum suplimentar de sodă și pentru acest motiv minereul supus atacului trebuie să aibă un conținut în sulf cît mai redus.

Determinările efectuate indică un conținut $SO_4^{2-}$ în soluția de la extracție de 2—4 g/l, sulful se extrage deci cu un randament de 30—45%.

Cantitatea ionului $SO_4^{2-}$ este mult mai mare decît a $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ și din această cauză se pot prevedea dificultăți legate de recuperarea uraniului din soluție atît cu schimbători de ioni, cît și prin precipitarea cu NaOH. Într-un procedeu industrial, soluțiile epuizate se recirculă, iar sulfatul de sodiu se acumulează în circuit pînă la circa 180—200 g/l.

Într-o serie de determinări de laborator, recirculînd soluțiile numai de la precipitarea diuranatului, s-a constatat că sulful se extrage după o funcție liniară de la o recirculare la alta. S-a mers pînă la concentrații de circa 30 g/l $Na_2SO_4$.

Din cantitatea de sulf extrasă, circa 85% provin din reacția (1) și se găsește sub forma de $SO_4^{2-}$, însă circa 15% se află sub alte forme chimice și nu este improbabil ca acestea să fie de origine organică.

Prezența molibdenului a fost de asemenea pusă în evidență cu diferiți reactivi specifici, procedînd prin excludere (α-benzoinoximă, 8-oxichinolină, difenilhidrazină) [12].

Acesta se găsește extras într-o cantitate mult mai redusă, de 0—80 mg/l Mo. Prezența molibdenului exclude folosirea procedeului de recuperare a uraniului prin intermediul rășinilor schimbătoare de ioni, căci este puternic adsorbit, eluția fiind dificilă.

Uneori, însă, s-a constatat și prezența $Cu^{2+}$, a cărui existență a putut fi explicată ca provenind de la atacul tubului de barbotare al pachucasului, care este construit din cupru. Comportarea acestuia s-a studiat cu $^{64}Cu$ radioactiv și cupron. S-a constatat că, dacă se înlocuiește tubul de cupru cu sticlă la barbotare, $Cu^{2+}$ nu mai este prezent.

Desigur, prezența impurităților amintite în soluție poate varia în limite mai largi decît valorile menționate, aceasta depinzînd de cantitatea de impurități din minereu. Totuși, soluțiile obținute prezintă o puritate avansată, astfel că folosirea schimbătorilor de ioni (anioni) la recuperarea uraniului nu este rentabilă, preferîndu-se precipitarea diuranatului.

Determinările de alcalinități au demonstrat că există un consum de reactivi exprimat, ca 8—20 g $Na_2CO_3$/1 000 g minereu.

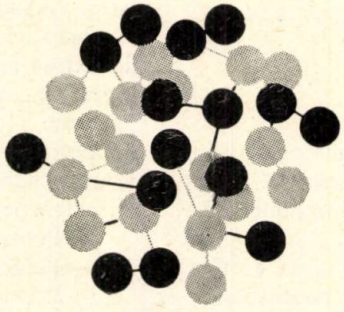
## 8. Concluzii

Rezultatele obținute în laborator indică posibilitatea aplicării acestui procedeu pentru cele trei probe al căror conținut în carboranți face ca aplicarea procedeului acid să fie imposibilă datorită consumului ridicat de acid sulfuric.

Randamentele de extracție ridicate de 85—91%, puritatea soluțiilor, timpul de reacție acceptabil, precum și consumul de reactivi, confirmă justețea studiului efectuat, precum și aplicabilitatea lui.

**Bibliografie**


1. Jude, E. și Rotărescu, R. Unele probleme ale prelucrării minereurilor uranifere complexe. În: Rev. Minelor, **8**, 1968, p. 342.
2. Forward, F. A., și Malpern, J. Developments in the Carbonate Processing of Uranium Ores. În: J. Metals, dec. 1954, p.
3. Beverly, R. G. și Charles, W. D. Lixiviation alcaline de minerais d'uranium en installation pilote. Conf. Int. Genève, **2**, 1958, p. 650.
4. Schortmann, W. E. și De Sesa, M. A. Cinétique de la dissolution du bioxide d'uranium dans des solutions de carbonate-bicarbonate, Conf. Int. Genève, **2**, 1958, p. 682.
5. De Sesa, M. A. și colab.: Emploi du réactif cupri-ammine comme oxidant dans la lixiviation au carbonate des minerais uranifères. Conf. Int. Genève, **2**, 1958, p. 692.
6. Jovanovic, M. și Pacovic, N. Extraction de l'uranium par attaque alcaline des cendres de charbon. Conf. Int. Genève, **2**, 1958, p. 697.
7. Mouret, P. și colab. Application de la lixiviation alcaline à l'extraction de l'uranium du schiste des Vosges. Conf. Int. Genève, **2**, 1968, p. 701.
8. Bălăceanu, J. C. și colab. Lixiviation oxidante des pechblendes et precipitation de l'uranium par l'hydrogène. Conf. Int. Genève, **2**, 1968, p. 709.
9. Sevcenko, V. B. și Sudarukov, B. N. Tehnologia urana, p. 58.
10. Galkun, N. P. și colab. Osnovnîe protesî i aparaturî tehnologie urane, Moskva, 1961.
11. Markov, V. K. și alții. Uran metodî egv opredelenia, Moskva, 1964
12. Vogel, A. Quantitative Analysis, London Longmens, 1960.
13. David, B. Comunicare personală, 1968.

I. Drimuş şi Eugenia Ludoşan

# REDUCEREA CANTITĂŢII DE HIDROGEN DEZVOLTAT ÎN BĂILE DE DECAPARE PRIN UTILIZAREA INHIBITORILOR DE COROZIUNE

Curăţarea metalelor prin decaparea acidă constă din atacul impurităţilor de pe suprafaţa metalului respectiv cu soluţii ale unor acizi, ca: HCl, $H_2SO_4$, $HNO_3$ etc.

În afară de reacţia dintre soluţia de decapare şi impurităţile care trebuie să se îndepărteze, acidul atacă şi metalul cu care vine în contact.

Reacţia dintre metal şi acizi, în acest caz, este total nedorită, pentru că, pe de o parte, este corodat metalul şi se consumă o cantitate de acid în mod inutil, iar pe de altă parte în atmosfera din vecinătatea băilor de decapare, inevitabil viciată de vaporii acidului din baie (mai ales în cazul decapărilor la cald 40—50°C), se adaugă hidrogenul degajat din reacţia metal-acid, care la ieşirea din soluţie antrenează aerosoli din baia de decapare.

Acţiunea vaporilor de acid clorhidric asupra organismului este cunoscută şi constă din:

— iritarea căilor respiratorii pînă la apariţia faringitelor, laringitelor şi bronşitelor cu tendinţă hemoragică;

— perforarea mucoasei nazale şi inflamaţia glotei;

— dinţii îşi pierd luciul, devenind rugoşi, apar carii, devin fragili ;

— apariţia stomatitelor ulceroase etc.

Apariţia hidrogenului într-un spaţiu limitat atrage după sine două fenomene:

*a)* formarea amestecurilor explozive aer-hidrogen;

*b)* formarea aşa-zisului „amestec mort", adică aerul înglobează un gaz inert pentru organism, scăzînd cantitatea de oxigen necesară respiraţiei. Oamenii în contact cu un astfel de aer sărac în oxigen au senzaţia de sufocare.

Inhibitorii de coroziune, care au proprietatea de a opri total sau aproape total atacul fierului de către acizii folosiţi la decapare, pe lîngă economii de metal şi acizi, duc şi la reducerea considerabilă a hidrogenului degajat.

Pe drept cuvînt, inhibitorii de coroziune ai metalelor în cazul proceselor de decapare pot constitui şi un mijloc de protecţie a muncitorilor.

Se vor prezenta rezultatele obţinute cu inhibitori de coroziune din seria aminelor alifatice, pentru băile de decapare clorhidrice. Lucrările au fost efectuate în Laboratorul de inhibitori al Catedrei de tehnologie chimică organică de la Institutul politehnic-Bucureşti, în care s-a realizat şi sinteza unor produşi ce posedă o eficacitate ridicată.

**Decaparea**

Rolul operaţiei de decapare, aşa după cum este cunoscut, constă în îndepărtarea oxizilor metalici şi a altor impurităţi printr-o reacţie chimică, care în general se poate reprezenta astfel:

$$\text{I.} \qquad Me_2O_3 + 6HA \rightleftarrows 2MeA_3 + 3H_2O.$$

Respectiv, oxidul metalului este atacat de acid, formîndu-se apă şi sarea metalului, solubilă în majoritatea cazurilor în soluţia acidă a decapantului.

Deoarece, în practică, decaparea nu decurge uniform pe toată suprafaţa metalică, în unele zone metalul curăţat vine în contact cu acidul reacţionînd conform reacţiei:

$$\text{II.} \qquad Me + 3HA \rightarrow MeA_3 + 3/2\overset{\nearrow}{H_2}.$$

Din această reacţie se vede că se pierde o cantitate de metal şi de acid în mod inutil, degajîndu-se totodată o cantitate însemnată de hidrogen.

Singura metodă pentru evitarea acestei reacţii suplimentare constă din folosirea inhibitorilor de coroziune.

Cercetările au demonstrat că inhibitorii de coroziune cu activitate ridicată pot reduce aproape total reacţia metal-acid. Faţă de cantităţile mici de inhibitor necesare frînării fenomenului de coroziune al metalului, şi anume 100—500 p.p.m., costul inhibitorilor este compensat din plin prin evitarea pierderilor de acid şi metal.

Practica a arătat că operaţiile ulterioare decapării (galvanizare, vopsire etc.) nu sînt afectate de prezenţa inhibitorilor în baia de decapare.

**Lucrările efectuate**

Literatura de specialitate cuprinde informaţii din care reiese că în soluţii de acid clorhidric rezultate bune pentru inhibarea coroziunii fierului se obţin cu amine alifatice.

După teoriile moderne, acţiunea de inhibare a reacţiei metal-acid se datoreşte peliculei de adsorbţie monomoleculare pe care acestea o formează pe suprafaţa metalului. Grupa polară, respectiv radicalul — $NH_2$, este atrasă de metal, iar radicalul hidrocarbonat al moleculei de inhibitor este orientat în soluţie perpendicular sau aproape perpendicular. Acest strat mono-

molecular, așa cum s-a amintit, formează o barieră în drumul acidului către metal, uneori atît de compactă, încît atacul metalului este complet evitat.

În Laboratorul de inhibitori de la Institutul politehnic—București s-a pus problema sintezei unor amine. Trebuia să se cunoască lungimea catenei hidrocarbonate a aminei care prezintă eficiența cea mai ridicată. Ca urmare, s-a determinat acțiunea de inhibare la o serie de amine alifatice primare, cu 6, 8, 10, 12, 13, 16 și 18 atomi de carbon în moleculă.

Determinările s-au efectuat în paralel prin metoda „pierderii în greutate" și prin metoda „măsurării volumului de hidrogen" degajat.

După ce s-a stabilit amina care a dat cele mai bune rezultate, s-a trecut la sinteza ei, folosind materii prime indigene cu preț de cost accesibil, obținîndu-se produsul numit SINTAM 12H.

**Rezultatele obținute**

Încercările s-au efectuat prin două metode în paralel (așa cum s-a mai amintit), metoda pierderii în greutate și metoda măsurării volumului de hidrogen.

Se vor prezenta rezultatele obținute prin metoda măsurării volumului de hidrogen, descrisă în capitolul anterior. În timpul determinărilor s-au variat inhibitorii și temperaturile de lucru, menținîndu-se constantă concentrația inhibitorilor (100 p.p.m.), urmărindu-se în timp volumul de hidrogen dezvoltat. S-a lucrat cu epruvete confecționate din OL 38 și soluție de HCl 15%. Temperaturile de lucru au fost 0, 30, 60 și 90°C.

Rezultatele obținute sînt prezentate în tabela 1.

**Tabela 1**

HIDROGENUL DEZVOLTAT DIN REACȚIA FIERULUI CU SOLUȚIE DE HCl 15% TRATATĂ CU INHIBITORI

| Nr. crt. | Inhibitorul | Nr. C în mol | Volumul de $H_2$ degajat în ml | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 0°C | 30°C | 60°C | 90°C |
| 1 | — | — | 20,0 | 30,0 | 70,0 | 145,0 |
| 2 | Hexilamină | 6 | 11,0 | 20,0 | 44,0 | 100,0 |
| 3 | Octilamină | 8 | 8,0 | 14,0 | 37,0 | 98,0 |
| 4 | Decilamină | 10 | 1,8 | 2,9 | 12,0 | 87,0 |
| 5 | Dodecilamină | 12 | 1,6 | 2,8 | 11,0 | 86,0 |
| 6 | Tridecilamină | 13 | 3,2 | 6,0 | 25,0 | 85,0 |
| 7 | Hexadecilamină | 16 | 20,0 | 31,0 | 48,0 | 120,0 |
| 8 | Octadecilamină | 18 | 25,0 | 32,0 | 50,0 | 135,0 |

Datele din tabela 1 și din curbele prezentate în figura 1 arată că, în condițiile amintite, din seria aminelor grase $C_6 - C_{18}$, efect maxim îl au decilamina și dodecilamina, la toate temperaturile. Se constată că efectul de inhibare descrește cu creșterea temperaturii, astfel că la temperatura de 90°C coroziunea fiind inhibată în mică măsură, volumul de $H_2$ degajat la probele care conțin amine este foarte apropiat de volumul de hidrogen colectat la proba-martor.

În tabela 2 și graficul din figura 2 sînt date valorile reducerii procentuale a volumului de $H_2$, calculate prin prelucrarea datelor din tabela 1.

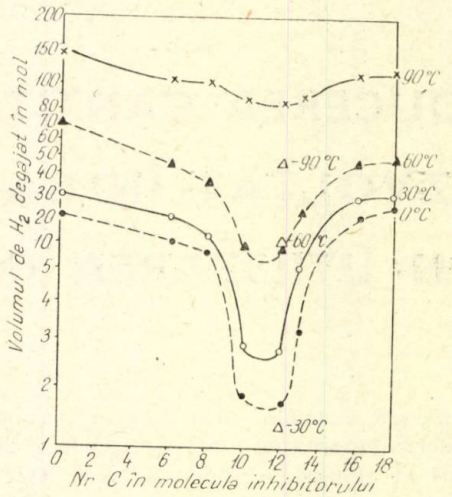



Fig. 1. Efectul de inhibare al unor inhibitori în sistemul Fe—HCl.

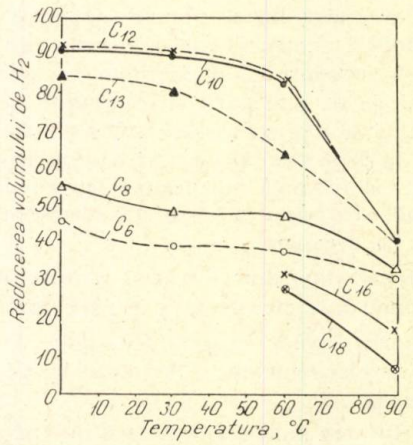



Fig. 2. Reducerea volumului de $H_2$ folosind inhibitori în reacția Fe + HCl.

**Tabela 2**

| Nr. crt. | Temp. °C | Reducerea volumului $H_2$% datorită aminelor alifatice cu 6–18 atomi de C în mol | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | O | $C_6$ | $C_8$ | $C_{10}$ | $C_{12}$ | $C_{13}$ | $C_{16}$ | $C_{18}$ |
| 1 | 0 | 45 | 55 | 91 | 92 | 84 | 0 | 0 |
| 2 | 30 | 39 | 48 | 90 | 90 | 80 | 0 | 0 |
| 3 | 60 | 37 | 47 | 83 | 84 | 64 | 31 | 28 |
| 4 | 90 | 31 | 32 | 40 | 40 | 41 | 17 | 7 |

Aminele cu 6 și 8 atomi de carbon în moleculă reduc coroziunea fierului în HCl doar cu 40 . . . 50% (față de proba-martor), iar aminele cu 16 și 18 atomi de carbon în moleculă nu reduc coroziunea și nici cantitatea de hidrogen degajată. Aminele cu 10—13 atomi de carbon în moleculă reduc volumul de hidrogen în proporție de 80 . . . 92% în intervalul de temperatură 0 . . . 60°C. La temperaturi mai mari de 50 . . . 60°C, acțiunea de inhibare scade pînă la 30 . . . 40%.

Ţinînd cont de faptul că operaţiile de decapare se efectuează de obicei la temperatura ambiantă sau la temperaturi ce nu depăşesc 55°C, aminele alifatice asigură o reducere considerabilă a hidrogenului.

Constatarea că aminele alifatice cu lanţul hidrocarbonat format din 10 . . . 13 atomi de carbon prezintă eficienţă mare au determinat pe autori să sintetizeze aceste substanţe în cantităţi mai mari necesare unor expermentări pe scară largă.

Folosind acizi graşi sintetici, fracţionaţi, s-a obţinut un amestec de laurilamină (dodecilamină) primară şi secundară, care oferă o inhibare superioară laurilaminei pure. Datele obţinute în laborator sînt prezentate în tabela 3 şi sînt marcate cu triunghiuri mari în graficele din figura 1 şi 2.

**Tabela 3**

REDUCEREA VOLUMULUI DE HIDROGEN DEGAJAT ÎN REACŢIA Fe + SOLUŢIE HCl + SINTAM 12 H

| Mediul agresiv | Concentraţia acidului, % | Concentraţia inhibitor, p.p.m. | Temperatura, °C | Volumul de $H_2$, ml | Reducerea de hidrogen, % |
|---|---|---|---|---|---|
| HCl | 15 | 0 | 30 | 30 | 0 |
| | 15 | 0 | 60 | 70 | 0 |
| | 15 | 0 | 90 | 150 | 0 |
| HCl + SINTAM 12H | 15 | 100 | 30 | 1,35 | 95,5 |
| | 15 | 100 | 60 | 11,20 | 77,8 |
| | 15 | 100 | 90 | 47,20 | 68,5 |

Produsul SINTAM 12H, preparat din materii prime indigene, printr-un proces tehnologic uşor realizabil, avînd deci un preţ de cost accesibil, se poate aplica pe scară industrială.

## Concluzii

Rezultatele obţinute duc la următoarele concluzii:

— Reducerea volumului de hidrogen la băile de decapare se poate realiza folosind inhibitori de coroziune de tipul aminelor alifatice.

— Din seria aminelor primare eficienţa cea mai ridicată o oferă aminele cu 10 . . . 13 atomi de carbon în moleculă.

— Produsul SINTAM 12H, sintetizat în Laboratorul de inhibitori de la Institutul politehnic—Bucureşti, posedă calităţile unui inhibitor de coroziune cu eficienţă ridicată (95,5%).

— Împreună cu celelalte măsuri de protecţie a muncii la operaţiile de decapare, aplicarea inhibitorilor de coroziune, în afara economiilor de metal şi acid, constituie încă un mijloc pentru protecţia omului.

**Bibliografie**


1. Billings, E. W. ş.a. Efectul volumului de acid şi al cantităţii de inhibitor asupra coroziunii oţelului de tubing în HCl. În: Corrosion, XVII, nr. 5, mai 1961, p. 208.
2. Drimus, L. Adamache, I. şi Ludosan, E. Inhibitori de coroziune, Bucureşti, Editura tehnică, 1968.
3. Fuji, S. şi Aramaki, K. Inhibitori de coroziune tip amine şi structura lor chimică. Simpozionul european asupra inhibitorilor, Ferrara, 1960, p. 215.
4. Fuji, S. şi Aramaki, K. Cercetări asupra inhibitorilor de coroziune de tipul aminelor. În: W. u. Korrosione, **12**, nr. 7, iulie 1961, p. 430.
5. Greene, N. D., ş.a. Relaţia între dizolvarea anodică şi rezistenţa la coroziune în „petting„. În: Corrosion, **21**, nr. 1, 1965, p. 15.
6. Hache, A. O metodă interesantă pentru studiul corodării oţelului. În: Corrosion et Anticorrosion, **XIII**, nr. 3, aprilie-mai 1965, p. 123.
7. Hackerman, N. O teorie a adsorbţiei compuşilor organici ca inhibitori de coroziune. Simpozionul european asupra inhibitorilor, Ferrara, 1960, p. 99.
8. Kampouris, E. M. Agenţi de udare şi inhibitori în soluţii de HCl. În: Corrosion, Prevention and Control, **11**, nr. 3, mart. 1964, p. 17.
9. Olen, L., Riggs, J. ş.a. Coeficientul de temperatură asupra inhibării coroziunii. În: Corrosion, **23**, nr. 8, 1967, p. 252.
10. Riggs, Y. şi Every, R. L., Studiul inhibitorilor organici pentru atacul Fe de către HCl. În: Corrosion, **18**, nr. 7, iul. 1962, p. 262.
11. Szklarska-Smialovska, Z. ş.a. Efectul cîtorva compuşi organici asupra coroziunii oţelului în sol. HCl. În: Corrosion, **13**, nr 5, 1967, p. 130.
12. Drimuş, I. Lupu, A. Badiu, P. şi Lazăr, M. Brevet R.S.R. 50461, 1968.


# CRONICĂ

### Interkama 1968

Congresul internaţional cu expoziţie pentru tehnica reglării şi automatizării (INTERKAMA) care s-a ţinut la Düsseldorf între 9 şi 15 octombrie a.c. ocupă o poziţie centrală în cadrul manifestărilor de tehnica automatizării.

— La congres au fost tratate 11 teme diferite în 58 conferinţe punîndu-se accentul pe nivelul actual al tehnicii măsurării şi automatizării, precum şi asupra aspectelor dezvoltării în viitor din acest domeniu.

— Cursurile ţinute în acest timp au un aspect practic. Ele au fost organizate de firmele exponente sub formă de convorbiri informative, însoţite de demonstraţii, cu referire la instrumentele de automatizare expuse.

— Expoziţia tehnică reprezintă punctul esenţial al manifestării. Deşi elementele constructive din domeniul automatizării devin din an în an mai mici, instalaţiile de măsură şi automatizare devin tot mai voluminoase. Toţi parametrii importanţi ai proceselor fizice sau chimice, ca de exemplu: temperatura şi umiditatea, presiunea şi debitul, cantitatea şi nivelul, conţinutul în săruri şi aciditatea, trebuie cunoscuţi permanent, iar valoarea lor numerică trebuie tradusă automat în limba calculatorului. În multe cazuri, automatizarea proceselor de măsurare şi analizare sînt premizele unei optimizări ale proceselor cu ajutorul unui calculator automat. Şi la căile automatizării, în special la alegerea energiei auxiliare se desprinde noi aspecte; astfel, o fază nouă s-a ivit prin apariţia elementelor de fluiditate, care se folosesc de medii curgătoare pentru realizarea funcţiilor tehnicii reglării, conducerii şi calculului. Ca urmare, în multe cazuri trebuie ales între aceste elemente, electronică şi pneumatică. INTERKAMA 1968 aduce multe soluţionări în asemenea probleme. Ea demonstrează totodată că automatizarea este evoluţia tehnicii.

### Mecanismul coroziunii în şi prin săruri topite

Pentru 10—11 aprilie 1969 este prevăzută o conferinţă cu referire la mecanismul coroziunii în şi prin săruri topite, care se va ţine la Düsseldorf. Această conferinţă, organizată de grupa de lucru a federaţiei „Coroziunea prin gaze calde şi produsele de combustie", este a 48-a manifestare a Federaţiei europene a coroziunii. Ea are drept scop principal să dea prilejul unei discuţii detaliate asupra rezultatelor celor mai recente cercetări şi experienţe practice în acest domeniu.

Lucrările se ţin în limbile germană, engleză şi franceză; este prevăzută o traducere simultană.

Adresa secretariatului: Verein Deutscher Eisenhüttenleute, Postfach 8209, 4-Düsseldorf 1, B.R.D.

# • • • SCURTE COMUNICĂRI • • •

Elena Aiteanu, Maria Medianu: **Dozarea Nistatinei din drajeurile « Stamicin »**

Produsul Stamicin se prezintă sub formă de drajeuri ce conţin 500 000 u.i. nistatin (antibiotic antifungic cu o structură polienică).

Pentru dozarea nistatinei din Stamicin, se prevede numai determinarea microbiologică. În scopul completării metodologiei de control al acestui produs cu o metodă de dozare fizico-chimică, s-a propus să se stabilească condiţiile de lucru pentru dozarea spectrofotometrică. Procedeul cel mai convenabil din aceste puncte de vedere s-a dovedit a fi cel preconizat de Korceaghin, în care se foloseşte ca dizolvant dimetilformamida şi ca diluant alcoolul etilic. Curba subetalonului naţional obţinută în aceste condiţii prezintă maxime la lungimile de undă de 318,304 şi 291 mμ.

Soluţia de nistatin în dimetilformamidă — alcool etilic s-a dovedit stabilă timp de 24 de ore.

În tabela 1 sînt redate rezultatele determinărilor efectuate la 304 mμ, lungime de undă la care valorile extincţiilor măsurate s-au dovedit a fi dependente de concentraţie. Se constată că eroarea este de ±0,81, ceea ce a îndreptăţit pe autori să încerce aplicarea procedeului la dozarea nistatinei din drajeuri.

**Tabela 1**

DOZAREA SPECTROFOTOMETRICĂ A NISTATINEI

| Cantitatea luată în lucru (g) | Cantitatea găsită (g) | Cantitatea găsită (%) | Eroare faţă de medie | Calcul statistic matematic |
|---|---|---|---|---|
| 0,1002 | 0,0998 | 99,7 | +0,40 | $M = 99,3$ |
| 0,1014 | 0,1003 | 98,9 | −0,40 | $S_M = \pm 0,36$ |
| 0,0997 | 0,0988 | 99,0 | −0,30 | |
| 0,0989 | 0,0978 | 98,8 | −0,50 | $S = \pm 1,22$ |
| 0,0994 | 0,0983 | 98,9 | −0,40 | $\alpha = 0,95$ |
| 0,1003 | 0,0997 | 99,4 | +0,10 | $t_\alpha = 2,26$ |
| 0,1017 | 0,1011 | 99,5 | +0,20 | |
| 0,0987 | 0,0985 | 99,8 | +0,50 | $A = 99,3 \pm 0,81$ |
| 0,1000 | 0,0994 | 99,4 | +0,10 | |
| 0,1004 | 0,1000 | 99,6 | +0,20 | |

S-a folosit următoarea tehnică de lucru pentru dozarea substanţei active direct din drajeuri (excipienţii nu au absorbţie la această lungime de undă): se ia în lucru o cantitate de pulbere corespunzătoare la circa 0,10 g substanţă activă, se dizolvă în 5 ml dimetilformamidă şi se completează la 100 ml cu etanol; 1 ml filtrat se diluează la 100 ml cu etanol şi se măsoară extincţia la 304 mμ, faţă de etanol.

Ţinînd seama de faptul că subetalonul naţional are o activitate de 3410 u.i./mg şi că $E^{1\%}_{1cm}$ la 304 mμ este 660, formula de calcul este următoarea:

$$\text{u.i./drajeu} = \frac{c \cdot M \cdot 100 \cdot 3410}{660 \cdot g},$$

unde:

$e$ reprezintă extincţia probei:
$M$ — greutatea medie a drajeurilor;
$g$ — cantitatea de pulbere luată în lucru.

1. Korceaghin W. B. — Antibiotika, 1963, nr. 7, p. 634.

L. Beu, A. Balog şi F. Gönczy: **Metilarea unor combinaţii β — dicarbonilice**

2-Etoxicarbonil-ciclopentanona formează un compus de potasiu, care poate fi izolat şi recristalizat. Această combinaţie a fost întrebuinţată în sinteze de alchilare şi acilare [1—3].

Metilarea 2-etoxicarbonil-ciclopentanonei a fost efectuată cu iodură de metil [4], bromură de metil şi dimetilsulfat [5], folosind ca agent de condensare etoxid, respectiv metoxid de sodiu sau sodiu fin pulverizat; randamentele realizate variază între 50 şi 75%.

Compusul de potasiu al 2-etoxicarbonil-ciclopentanonei a fost folosit pentru obţinerea 2-metil-2-etoxicarbonil-ciclopentanonei; agentul de metilare întrebuinţat a fost iodura de metil şi *p*-toluensulfonatul de metil. Randamentele realizate au fost de 55 respectiv 75%.

Acetilacetona, benzoilacetona şi α-acetilcianura de benzil formează, de asemenea, combinaţii dicarbonilice potasice uşor izolabile; ele pot fi metilate în condiţii mai blînde şi cu randamente mai ridicate decît cele date în literatură.

**Partea experimentală**

*Izolarea combinaţiilor dicarbonilice potasice*

La o soluţie normală de hidroxid de potasiu răcită între —5 şi 0°C, sub agitare, se adaugă un echivalent din combinaţia β-dicarbonilică. Peste cîteva minute se separă produsul potasic, care după diluare cu un volum egal de eter anhidru, se filtrează şi se spală o dată cu etanol absolut şi de două ori cu eter anhidru.

*Metilbenzoilacetona*

A. 30 g din combinaţia potasică a benzoilacetonei se suspendă în 500 ml acetonă şi se tratează cu 15 ml iodură de metil. Se refluxează 4 ore, se răceşte, se filtrează, iar filtratul se distilă sub vid. După îndepărtarea dizolvantului, metilbenzoilacetona distilă la 145—150°C/18 mm Hg, sub forma unui lichid alb-slab gălbui. Randament: 75%.

B. Sarea de potasiu se suspendă în acetonă şi se tratează cu *o*-toluensulfonatul de metil, după care se refluxează 8 ore şi se prelucrează în modul descris. Randament: 65%.

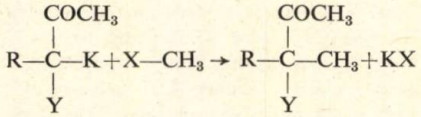
*α-Metil-α-acetilcianură de benzil (α-Fenil-α-acetilpropionitril)*

10 g din combinaţia potasică a α-acetilcianurii de benzil se tratează, după suspendare în 150 ml acetonă, cu 8 ml iodură de metil. Se refluxează timp de 4 ore, după care se fliltrează, iar filtratul se distilă sub vid pentru îndepărtarea dizolvantului. Reziduul se reia în eter; soluţia eterică se spală cu apă şi se usucă pe sulfat de sodiu anhidru. După îndepărtarea eterului α-fenil-α-acetilpropionitrilul distilă la 85 — 92°/2mmHg. Randament: 80%.

**Tabela 1**

| Nr. crt. | R | Y | Randament, % | p.f. | Observaţii |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | H | $CH_3CO$ | 70 | 84—88/18 mm Hg | [7, 8] |
| 2 | H | $C_6H_5CO$ | 75 | 145—150/10 mm Hg | [6] |
| 3 | $C_6H_5$ | CN | 80 | 85—92/2 mm Hg | $n_D^{20}$: 1,5110 |

Combinaţiile potasice izolate, bine uscate în exicator, suspendate în acetonă anhidră (distilată de pe oxid de aluminiu sau carbonat de potasiu) se refluxează 4—8 ore în prezenţa agentului de metilare, după care se prelucrează în mod obişnuit [8]. α-Metilbenzoilacetona rezultată prin metilare cu *p*-toluensulfonat de metil se obţine cu un randament mai slab şi se colorează în brun după o şedere mai îndelungată:



$X = J$; $CH_3—C_6H_4SO_3(p)$

Rezultatele obţinute sînt redate în tabela 1.

*Masă moleculară* *Compoziţie*

$C_{11}H_{11}NO$ (173,2) Calculat: C 76,27 H 6,39 N 8,08
Găsit: C 76,90 H 6,75 N 8,03

1. Mayer, R., Wenschuh, G. şi Töpelmann, W. În: Chem. Ber., **91**, 1958, p. 1 616.
2. Adkins, H. şi Hager, G. În: J. Amer. Chem. Soc., **71**, 1949, p. 2 965.
3. Böhme, H şi Kreitz, K. În: Arch. Pharmaz. Ber. dtsch, Pharmaz. Ges. 291/63, 1958, p. 566.
4. Weygand, H. Organisch-Chemische Experimentierkunst, Leipzig, Johann Ambrosius Barth Verlag, 1964, p. 871.
5. Mayer, R. Neuere Methoden der Präparativen Organischen Chemie, **II**, Weinheim/Bergstr, Verlag Chemie, 1960, p. 69.
6. Weygand, C. În: J. Prakt. Chem. **116**, nr. 2, 1927, p. 293.
7. Auwers, K. şi Yacobsen, H. În: Ann. 462, 1922, p. 229.
8. Johnson, A., Merkham, E. şi Price, P. Org. Synth., **42**, 1962, p. 75.

Fr. Gothard, Carmen Iacob și Gabriela Brasat

# STUDIUL ECHILIBRULUI LICHID—LICHID ÎN SISTEMUL ACETAT DE VINIL—ACRILONITRIL—APĂ

În procesul purificării amestecului de monomeri recuperați din copolimerizarea acrilonitrilului cu acetat de vinil și α-metilstiren, apar amestecuri ternare lichide bifazice formate din acrilonitril, acetat de vinil și apă. Literatura de specialitate nu furnizează informații complete asupra echilibrului lichid-lichid în acest sistem [1—4]. Cunoașterea lui într-un interval de temperaturi de 20—50°C este însă necesară, atît pentru proiectarea sistemelor de purificare în care apar asemenea amestecuri, cît și în legătură cu prevederea datelor de echilibru lichid-vapori pe baza compoziției fazelor în echilibru [5].

În acest scop s-a folosit un aparat redat schematic în figura 1, construit din sticlă. Pentru asigurarea uniformității temperaturii în întreaga masă de lichid din aparat, robinetele prin care acesta comunică cu exteriorul au fost prevăzute cu mantale de termostatare, montate solidar cu mantaua de termostatare a rezervorului aparatului. Probele din ambele faze au fost scoase din aparat după agitare timp de 5 min și după un timp de separare de 15—20 min. Deoarece probele scoase din aparat prin răcire separă două faze lichide, aceste probe au fost cîntărite adăugîndu-se cantități cunoscute de acrilonitril sau apă pînă la obținerea unor amestecuri omogene.

Acestea au fost apoi analizate, calculîndu-se compoziția fazelor scoase din aparat din compoziția soluției omogene și cantitățile din care aceasta a fost formată. Fazele în echilibru, respectiv amestecurile omogene formate cu adăugare de acrilonitril și apă au fost analizate pe cale cromatografică, astfel:

— faza ușoară cu ajutorul unui cromatograf CARLO-ERBA tip C cu detector de conductibilitate termică cu eroare relativă medie ± 5%, în domeniul concentrației de 5—50% de acrilonitril și acetat de vinil;

— faza apoasă, cu ajutorul unui cromatograf CARLO-ERBA tip GD-ACI cu eroare relativă medie de 10% în domeniul concentrației de 0,5—15% acrilonitril și 0,2—2% acetat de vinil.

Concentrația apei în faza ușoară a fost determinată prin metoda K. Fischer, cu o eroare relativă medie de ± 15% în domeniul concentrațiilor de 0,1—2% g apă.

Valorile indicate pentru erorile metodelor analitice au fost calculate din numeroase determinări făcute pe aceeași probă. La aceste determinări s-au folosit substanțe purificate, conținînd ca impurități pînă la 0,05% acetaldehidă și acetonă și 0,1—0,5% apă.

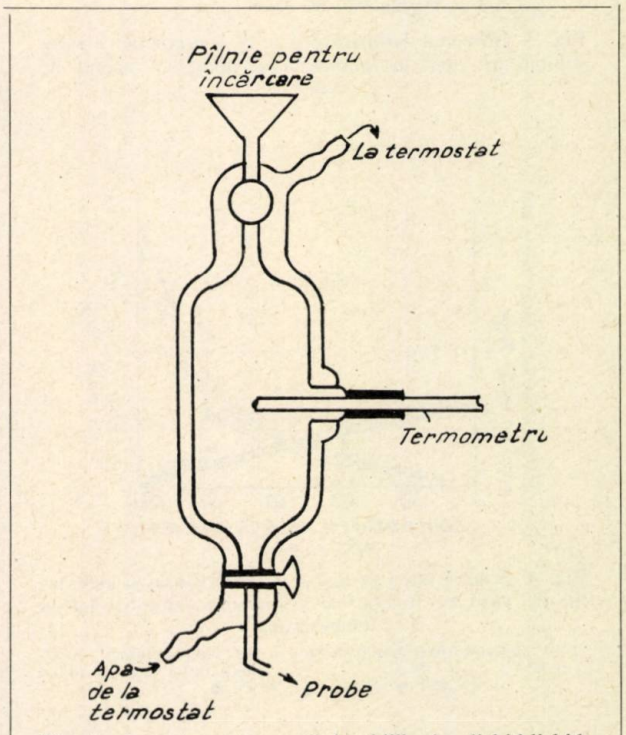



Fig. 1. Aparat pentru studiul echilibrelor lichid-lichid.

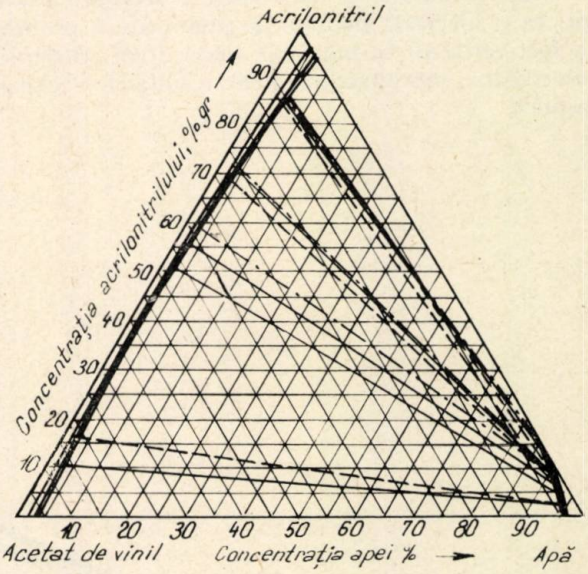



Fig. 2. Diagrama ternară a echilibrului lichid-lichid acrilonitril acetat de vinil-apă:
——— 20°C; — — — 40°C; —·— 50°C.

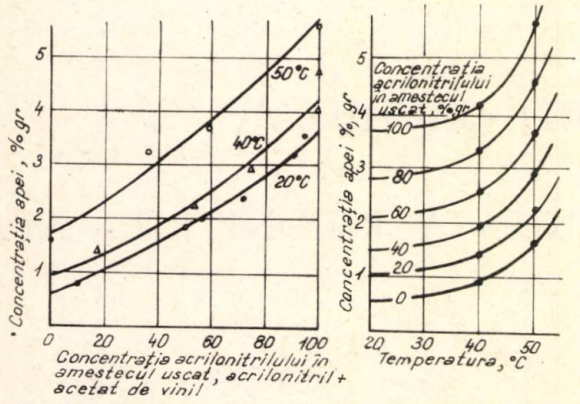



Fig. 3. Influența temperaturii și a compoziției asupra solubilității apei în amestecul acrilonitril + acetat de vinil.

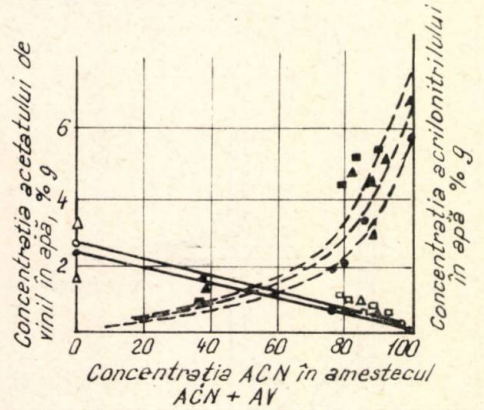



Fig. 4. Solubilitatea în apă a acrilonitrilului și acetatului de vinil în funcție de compoziția amestecului la temperatură:

—— concentrați aacetatului de vinil în apă; temperatura O— 20°C; Δ — 40°C; □ — 50°C; — — — — concentrația acrilonitrilului în apă; ● —20°C; ▲ —40°C; ■ —50° C.

Alegerea duratei de amestecare și separare a fazelor, ca și alegerea modului de prelucrare a probelor au fost verificate în prealabil, luînd drept criteriu de valorificare reproductibilitatea rezultatelor experimentale.

Rezultatele obținute la temperaturile de 20, 40 și 50°C sînt reprezentate în figura 2. Pe baza acelorași rezultate experimentale, în figurile 3 și 4 este reprezentată influența temperaturii și a compoziției asupra solubilității reciproce a apei și a amestecului acrilonitril + acetat de vinil.

Din reprezentările grafice au fost omise cîteva puncte care reprezintă rezultate evident eronate, datorită unor greșeli experimentale.

## CONCLUZII

1. Aparatul de echilibru folosit permite obținerea rapidă a unor date de echilibru reproductibile.

2. Sistemul acrilonitril — acetat de vinil — apă, prezintă domenii bifazice în intervalul temperaturilor 20—50°C.

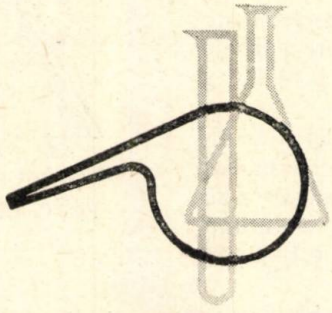
3. Ridicarea temperaturii cu 30°C duce la o creștere relativ mică, de 1—2%, a solubilității apei în amestecul de acrilonitril — acetat de vinil și o creștere a solubilității acrilonitrilului și a acetatului de vinil în apă cu 0,5—1%.

4. Solubilitatea apei în amestecul de acetat de vinil — acrilonitril crește în intervalul temperaturilor de 20—50°C, aproape proporțional cu concentrația acrilonitrilului în amestec.

Solubilitatea acetatului de vinil în apă scade proporțional cu creșterea concentrației acrilonitrilului în apă. Solubilitatea acrilonitrilului în apă este mult micșorată de prezența acetatului de vinil în domeniul concentrațiilor de acetat de vinil de 30—70%. Sub concentrația de 30% acetat de vinil, solubilitatea acrilonitrilului în apă crește repede pînă la valoarea solubilității acrilonitrilului pur.

**Bibliografie**

1. Mark, H. F. și Gaylord, M. C. În: Encyclopedia of Polymers Sci., **1**, 1964.
2. Kirk – Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology, **1**, Interscience Publ., J. Wiley, 1964.
3. *** Ullmann's Encyklopädie der technischen Chemie, Urban, & Schwarzenberg, **18**, 1967.
4. Velea, I. și Mihail, R. Tehnologia sintezei monomerilor, București, Editura tehnică, 1966.
5. Carlson, O. și Colburn, A. P. În: Ind. Eng. Chem. **34**, 1942, p. 581.



W. Kraft

# PROBLEME ACTUALE ALE CALCULAȚIEI PREȚULUI DE COST AL PRODUCȚIEI ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ

## Analiza activității economico-productive cu ajutorul prețului de cost

În etapa actuală a dezvoltării industriei chimice în ansamblul economiei naționale, în determinările cu caracter tehnico-economic elaborate parțial sau integral fie de-a lungul etapelor unui proces (al fazelor tehnologice componente), fie pentru un proces în ansamblu, costurile de producție trebuie calculate cît mai exact și trebuie localizate cît mai corect pe fiecare produs chimic în parte, ținînd seama de caracteristicile fabricației producției și totodată de specificul evidenței cheltuielilor. Pe această bază riguroasă de calcul, prețul de cost poate să constituie criteriul determinant ce trebuie luat în considerație în cadrul studiilor legate atît de analiza temeinică a activității economico-productive desfășurate în decursul fiecărei perioade, cît și de optimizarea condițiilor de folosire a resurselor din dotația întreprinderii chimice. Problemele specifice ce le ridică studiul prețului de cost în aceste cazuri vor fi abordate diferențiat în cele ce urmează.

A. **Studiul activității economico-productive desfășurată în întreprindere,** se poate baza pe urmărirea nivelului prețului de cost al producției, pentru a permite să se evidențieze și să se caracterizeze în fiecare perioadă de activitate aspectele multilaterale ale procesului de producție și de muncă. Prin aceasta se caracterizează de fapt, însăși condițiile actuale curente, în care se obține producția în cadrul întreprinderii chimice. Un astfel de studiu poate reliefa:

— fie unele aspecte de moment (statice) ale activității întreprinderii, în măsura în care nivelul cheltuielilor de producție este analizat „tale quale";

— fie unele aspecte dinamice, în măsura în care în cadrul unei analize comparative se evidențiază atît diferențele existente între anumite instalații sau procese, secții sau întreprinderi, cît și, mai ales, acelea care se datoresc evoluției în timp a nivelului cheltuielilor de producție.

În acest sens, studiile comparative menite să reliefeze aspectele de dinamică a cheltuielilor, prezintă o deosebită importanță. Cu ajutorul lor se poate fundamenta îmbunătățirea continuă a activității generale economico-productive desfășurate în întreprindere (sintetizată și evidențiată prin nivelul prețului de cost), în măsura în care se acționează sistematic asupra factorilor intimi ce determină procesele desfășurate și totodată condiționează, în ultimă instanță, modificarea prețului de cost.

Aspectele multiple ale însăși analizei nivelului prețului de cost (și al componentelor sale) pot fi concretizate cu ajutorul unui sistem larg de indicatori; dintre aceștia, cei mai importanți privesc fie în mod direct, fie în mod indirect problemele reducerii prețului de cost al producției.

**Indicatorii direcți de analiză** a prețului de cost permit să se reliefeze în mod comparativ rezultatele obținute în reducerea costurilor de producție, sintetizîndu-le în gradul de reducere a cheltuielilor și exprimîndu-le astfel:

— în mărime absolută, pe baza economiilor realizate pe unitatea de produs ($\Delta\ p$) sau pentru întreg volumul fizic al producției ($\Delta\ C$), conform relațiilor:

$$\Delta p = p_1 - p_0;\ \Delta C = \sum_{i=1}^{n} q_{1i} \cdot p_{1i} - \sum_{i=1}^{n} q_{1i} \cdot p_{0i}$$

în care:

| | | |
|---|---|---|
| $p$ | reprezintă | prețul de cost calculat riguros pe produs; |
| $q$ | — | cantitatea de produs obținută; |
| 0,1 | — | momente sau perioade distincte ale determinării (de exemplu: plan și efectiv etc.); |
| $i=1, \ldots, n$ | — | numărul de produse fabricat de întreprindere; |

— în mărime relativă (în procente), pentru fiecare produs în parte ($\rho_p$) sau pentru întreaga producție ($\rho_C$), pe baza economiilor calculate în raport cu cheltuielile de producție atinse, conform relațiilor:

$$\rho_p = \frac{\Delta_p}{p_o} \cdot 100 = \frac{p_1 - p_o}{p_o} - 100 = \left(\frac{p_1}{p_o} - 1\right)100$$

$$\rho_C = \frac{\Delta_C}{\sum_{i=1}^{n} q_{1i} \cdot p_{oi}} = \ldots = \left(\frac{\sum_{i=1}^{n} q_{1i} \cdot p_{1i}}{\sum_{i=1}^{n} q_{1i} \cdot p_{oi}} - 1\right) 100$$

(cum se poate observa în toate expresiile, în cazul reducerii prețului de cost, valoarea indicatorilor rezultați este negativă).

Analizîndu-se gradul de reducere a prețului de cost în fiecare perioadă de activitate, se poate reliefa implicit și modul în care modificarea anumitor factori legați nemijlocit de desfășurarea procesului de producție și de muncă (cum sînt: consumul specific de materiale reactante, utilizarea intensivă și extensivă a instalațiilor, productivitatea muncii etc.) influențează asupra acestei reduceri a cheltuielilor. Gradul de influență a diferiților factori asupra reducerii prețului de cost al producției, poate fi determinat analitic cu ajutorul relației globale:

$$\rho_p = \left(\delta_{cs} \cdot \delta_{pa} \cdot \gamma_M + \frac{\delta_s}{\delta_W} \cdot \gamma_s + \frac{\delta_C}{\delta_{Ni} \cdot \delta_{Ne}} \cdot \gamma_C\right) - 100$$

în care:

$\rho_p$ este reducerea globală a costurilor de producție, datorită influenței diferiților factori;

$\delta$ — indicele de dinamică, (exprimat în procente), privind consumul specific de materii prime etc.($\delta_{cs}$) sau prețul de achiziție a acestora($\delta_{pa}$), salariul mediu ($\delta_s$), productivitatea muncii ($\delta_W$) anumite cheltuieli de producție ($\delta_c$), utilizarea intensivă ($\delta_{Ni}$) și extensivă ($\delta_{Ne}$) a instalațiilor;

$\gamma$ — greutatea specifică a cheltuielilor de producție cu: materialele reactante ($\gamma_M$), cu salariile directe ($\gamma_s$), cu restul cheltuielilor ($\gamma_C$).

**Indicatorii indirecți de analiză** a prețului de cost permit să se reliefeze și să se caracterizeze o serie de aspecte ale desfășurării procesului de producție și de muncă, în cadrul întreprinderii chimice și anume: gradul de dotare tehnică a producției, gradul de gospodărire a resurselor materiale, dinamica nivelului tehnico-organizatoric al procesului de producție etc. Prin modul de calcul ușor accesibil*, acești indicatori pot evidenția rezultatele obținute în activitatea economico-productivă a întreprinderii chimice în direcția introducerii tehnicii noi, a perfecționării continue a nivelului organizării proceselor desfășurate.

**Indicatorii globali de analiză,** includ pe cei ce sintetizează și compară aspectele analizate multilateral mai înainte (iar prin aceasta, determinarea lor are la bază rezultatele obținute în calculele legate de reducerea prețului de cost). Acești indicatori concretizează tocmai rezultatele obținute de întreprindere în direcția rentabilizării producției, a recuperării unor investiții etc.

**Gradul de rentabilitate** atins în fabricația produselor reprezintă indicatorul esențial al activității economice desfășurate; el sintetizează și caracterizează condițiile gestiunii economice, rezultatele obținute, în orice moment, în folosirea resurselor materiale și de forțe de muncă din cadrul întreprinderii. Nivelul acestui indicator este determinat direct de mărimea prețului de cost, conform relației:

$$R = \frac{p_v - p}{p} 100,$$

în care:

$R$ este indicatorul rentabilității atinse;

$p_v$ — prețul de vînzare al unui produs;

$p$ — prețul de cost calculat.

În dinamica lui, nivelul acestui indicator poate fi condiționat numai de factorii care determină modificarea prețului de cost. Urmărindu-se deci să se evidențieze măsura în care se îmbunătățește activitatea desfășurată și se ridică nivelul gestiunii economice a întreprinderii, ca rezultat al reducerii prețului de cost, se poate concretiza de fapt și dinamica indicatorului rentabilității.

Relația folosită

$$\varphi = 100 - \rho_p$$

în care:

$\varphi$ reprezintă gradul de rentabilitate a producției;

$\rho_p$ — gradul de reducere a prețului de cost;

exprimă corelația directă dintre mărimea indicatorului rentabilității în dinamica lui și gradul de reducere a costurilor de producție.

* Revista de chimie, nr. 10/1964.

**Termenul de recuperare** reprezintă un indicator care permite să se aprecieze eficiența economică a investițiilor făcute pentru dezvoltarea nivelului tehnic și organizatoric al producției, pentru introducerea continuă a tehnicii noi, conform relației:

$$\tau = \frac{I_s}{E_c} = \ldots = \frac{I_s}{\rho_p \cdot p \cdot q}$$

în care:

$\tau$ reprezintă indicatorul termenului de recuperare;

$I_s$ — cheltuielile făcute cu investițiile;

$E_c$ — economiile ce se realizează la cheltuielile de producție;

$\rho_p$ — gradul de reducere al prețului de cost;

$p$ — prețul de cost calculat;

$q$ — volumul fizic al producției.

Cu ajutorul sistemului de indicatori amintit, se poate analiza multilateral în decursul fiecărei perioade activitatea întreprinderii chimice, se pot caracteriza și compara condițiile curente în care se desfășoară procesul de producție și de muncă; totodată se pot evidenția factorii determinanți asupra cărora trebuie acționat, se pot stabili relațiile de cauzalitate dintre fenomene, precum și gradul de influență a diverșilor factori etc. Bineînțeles însă că o astfel de analiză trebuie să constituie o bază riguroasă în determinările ulterioare legate de studiul celor mai bune condiții ale desfășurării activității economico-productive, de optimizarea conducerii procesului de producție și de muncă în întreprindere.

B. **Studiul condițiilor optime privind activitatea desfășurată în intreprinderea chimică** poate să se axeze pe calculul prețului de cost al producției, considerat ca un criteriu determinant (uneori și unic) de eficiență în folosirea resurselor din dotație.

Nivelul cheltuielilor de producție intervine astfel direct sau indirect ca un pivot de calcul, pe baza căruia se pot optimiza condițiile desfășurării fabricației, în special, și ale activității tehnico-organizatorice, în general. În studiile de optimizare, metodele și mijloacele moderne de calcul trebuie să constituie, într-o măsură sporită, instrumentajul necesar rezolvării problemelor care se pun în acest sens. Pornind de la importanța acestor probleme, în continuare se subliniază și se exemplifică unele aspecte de principiu ale aplicării studiilor de optimizare în directă legătură cu desfășurarea procesului de producție.

În cadrul secției productive și al întreprinderii chimice în ansamblu, de-a lungul etapelor fabricației producției, în faze tehnologice, și bineînțeles în utilaje diferențiate (precum și pentru produse semifabricate diverse, pînă în faza de obținere a producției finite), se consumă materiale numeroase (materii prime, materiale auxiliare etc.). Disponibilul de resurse materiale (cuantumul de materii prime, combustibil etc.) cît și de forțe de muncă, de-a lungul unei perioade studiate, poate — și trebuie — să constituie condițiile restrictive ale problemei de optimizare a aspectelor desfășurării activității economico-productive. Condițiile restrictive ale studiului de optimizare se pot reliefa prin următoarele relații:

— fie cu ajutorul unităților naturale sau natural-convenționale:

$$c_{s_{11}} \cdot x_1 + c_{s_{12}} \cdot x_2 + \cdots + c_{s_{1n}} \cdot x_n \leqslant M_1$$
$$c_{s_{21}} \cdot x_1 + c_{s_{22}} \cdot x_2 + \cdots + c_{s_{2n}} \cdot x_n \leqslant M_2$$
$$\cdots \sum_{j=1}^{n} c_{s_{ij}} \cdot x_j \leqslant M_i$$

— fie cu ajutorul unităților valorice:

$$c_{m_{11}} \cdot x_1 + c_{m_{12}} \cdot x_2 + \cdots + c_{m_{1n}} \cdot x_n \leqslant CM_1$$
$$c_{m_{21}} \cdot x_1 + c_{m_{22}} \cdot x_2 + \cdots + c_{m_{2n}} \cdot x_n \leqslant CM_2$$
$$\cdots \sum_{j=1}^{n} c_{m_{ij}} \cdot x_j \leqslant CM_i$$

dar:

$$c_m = c_s \cdot p; \text{ iar } CM = M \cdot p;$$

$p$ reprezentînd prețul de cost suportat de întreprindere pentru fiecare fel de resursă (de exemplu, prețul de achiziție pentru materii prime, materiale auxiliare etc.);

de unde: $$\sum_{j=1}^{n} (c_{s_{ij}} \cdot p_i) \cdot x_j \leqslant M_i \cdot p_i,$$

în care:

$c_{s_{11}} \cdots c_{s_{ij}} \cdots$ reprezintă consumul specific de resurse (și anume de materii prime, materiale de bază etc., de timp de muncă, precum și durata procesului) pentru unitatea de produs semifabricat sau finit, de-a lungul fazelor tehnologice ale fabricației;

$c_{m_{11}} \cdots c_{m_{ij}} \cdots$ — costuri directe (cu materiale, cu manopera etc.) pe unitatea de produs, de-a lungul fazelor tehnologice;

$M_1 \cdots M_i \cdots$ — disponibilul de resurse, materiale sau forțe de muncă, de-a lungul perioadei analizate;

$C_{M1} \cdots CM_i \cdots$ — nivelul cheltuielilor de producție, delimitat în decursul perioadei analizate;

$x_1 \cdots \quad x_j \cdots$ — cantitatea de produs semifabricat sau finit (necunoscute formulate în cadrul problemei), care se obțin în decursul perioadei analizate, de-a lungul fazelor tehnologice de fabricație.

În studiul de optimizare elaborat se formulează și se introduc condițiile de nenegativitate: $x_j \geqslant 0$. Prin finalitatea lui, studiul desfășurat trebuie să reliefeze posibilitatea de obținere a unei eficiențe economice maxime în activitatea economico-productivă a secțiilor sau întreprinderii în ansamblu; acest obiectiv de optimizare a întregului calcul se concretizează — în cadrul determinărilor — prin nivelul minim al cheltuielilor de producție care poate (și trebuie) să fie atins de-a lungul perioadei analizate, pe baza următoarei relații:

$F = pc_1 \cdot x_1 + pc_2 \cdot x_2 + \cdots + pc_n \cdot x_n = minim$
($pc$, reprezentînd prețul de cost calculat riguros pentru fiecare produs în cadrul fiecărei etape tehnologice a fabricației).

Trebuie subliniat faptul că, în cadrul determinărilor, eficiența economică ce se urmărește să se obțină, poate fi concretizată și evidențiată nu numai pe baza funcției amintite, ci și printr-o funcție obiectivă, care să țină seama:

— fie de valoarea maximă a întregii producții obținută de întreprindere:

$F' = pv_1 \cdot x_1 + pv_2 \cdot x_2 + \cdots + pv_n \cdot x_n = maxim$
($pv$ reprezentînd prețul de vînzare stabilit pentru fiecare produs),

— fie de volumul beneficiului total ce poate (și trebuie) să fie obținut asupra producției fabricate și livrate de întreprindere:

$F'' = b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + \cdots + b_n \cdot x_n = (\Sigma b_j \cdot x_j) = maxim$
($b_j$ reprezentînd beneficiul calculat pe fiecare produs chimic $b_j = p_{vj} - p_{cj}$ pe baza prețului de vînzare cu ridicata al întreprinderii ($pv$ stabilit), precum și a prețului de cost de uzină ($pc$ riguros calculat);

— fie de rentabilitatea totală (globală) ce poate (și trebuie) să fie atins prin realizarea producției întreprinderii:

$F''' = R_1 \cdot x_1 + R_2 \cdot x_2 + \cdots + R_n \cdot x_n = maxim^*$.
($R$ reprezentînd coeficientul de rentabilitate calculat pe fiecare produs și anume: $R_j = \frac{b_j}{pc_j} 100$).

Rezolvarea unei astfel de probleme de programare liniară este cunoscută; o aplicație restrînsă în legătură cu aceste determinări se va discuta în continuare.

**Aplicație:** În cadrul unei întreprinderi de produse farmaceutice se presupune că se studiază condițiile utilizării optime a unei instalații de fabricație în care se obțin prin rotație următoarele produse: nicotinamida, nicotinat de benzil și paratoluensulfoclorură. În acest scop, din evidența activității desfășurate în decursul unei perioade se extrage, în vederea determinărilor ce au loc în continuare, o serie de date privind fiecare produs, care se analizează și se prelucrează, și anume:

NICOTINAMIDA

**Date privind fazele procesului tehnologic**

| Denumire | Durată, h/kg | Utilaje folosite |
|---|---|---|
| Amidare | 1,7 | vasul I |
| Purificare cu alcool | 1,4 | vasul II |
| Repurificare | 2,0 | vasul II |
| Recuperarea alcoolului și obținerea produsului | 2,7 | coloană de distilare |

**Date privind calculația prețului de cost**

| Articole | Consum, kg/kg | Preț, lei/kg | Costuri, lei/kg |
|---|---|---|---|
| Acid boric | 0,01 | 10 | 0,10 |
| Acid fosforic | 0,01 | 9 | 0,09 |
| Acid nicotinic | 1,9 | 953 | 1 810,7 |
| Preț de cost antecalculat | | | 2 557,6 |

* Pentru determinarea (precum și includerea în calcule a coeficientului mediu de rentabilitate, în verificarea soluțiilor obținute în rezolvarea problemei de optimizare, se poate recurge la media aritmetică ponderată a datelor, și anume:

$$\overline{R} = \frac{R_1 \cdot x_1 \cdot p_{c_1} + R_2 \cdot x_2 \cdot p_{c_2} + \ldots + R_n \cdot x_n \cdot p_{cn}}{x_1 \cdot p_{c_1} + x_2 \cdot p_{c_2} + \ldots + x_n \cdot p_{c_n}} = \frac{\sum_{j=1}^{n} R_j \cdot x_j \cdot p_{c_j}}{\sum_{j=1}^{n} x_j \cdot p_{c_j}}.$$

NICOTINAT DE BENZIL

**Date privind fazele procesului tehnologic**

| Denumire | Durată, h/kg | Utilaje folosite |
|---|---|---|
| Esterificare | 1,65 | vasul I |
| Neutralizare și spălare | 3,0 | vasul II |
| Recuperare | 2,8 | vasul II |
| Distilare în vid | 1,35 | coloană de distilare |

**Date privind calcularea prețului de cost**

| Articole | Consum, kg/kg | Preț, lei/kg | Costuri, lei/kg |
|---|---|---|---|
| Acid boric | 0,025 | 10 | 0,25 |
| Acid nicotinic | 1,2 | 953 | 1 143,6 |
| ..... | | | ..... |
| | | Preț de cost calculat | 1 640,8 |

PARATOLUENSULFOCLORURA

**Date privind fazele procesului tehnologic**

| Denumire | Durată, h/kg | Utilaje folosite |
|---|---|---|
| Clorosulfonare | 1,0 | vasul I |
| Descompunere exces $HClSO_3$ | 1,35 | vasul II |
| Spălare | 1,0 | centrifugă |

**Date privind calcularea prețului de cost**

| Articole | Consum, kg/kg | Preț, lei/kg | Costuri, lei/kg |
|---|---|---|---|
| Acid clorosulfonic | 2,5 | 2,9 | 7,25 |
| Toluen | 0,85 | 1,3 | 1,1 |
| ..... | | | ..... |
| | | Preț de cost calculat | 16,38 |

**Date privind folosirea utilajului**

| Denumirea utilajului | Nr. | Utilizarea extensivă, zile/an | Capacitate disponibilă (utilaj ore) |
|---|---|---|---|
| Vas de reacție I | 1 | 318 | $318 \cdot 24 = 7\,632$ |
| Vas de reacție II | 1 | 318 | $318 \cdot 24 = 7\,632$ |
| Coloană de distilare | 1 | 266 | $266 \cdot 24 = 6\,384$ |
| Centrifugă | 1 | 87 | $187 \cdot 24 = 4\,490$ |

Ținînd seama de condițiile restrictive ale problemei de optimizare și anume — capacitatea de producție a utilajului din cadrul instalației disponibilă în perioada analizată (precum și elementele precizate) — în studiul de optimizare, se pot formula următoarele relații:

— pentru vasul de reacție I: $1{,}7 \cdot x_1 + 1{,}65 \cdot x_2 + 1{,}0 \cdot x_3 \leqslant 7\,632$

— pentru vasul de reacție II: $3{,}4 \cdot x_1 + 5{,}8 \cdot x_2 + 1{,}35 \cdot x_3 \leqslant 7\,632$

— pentru coloana de distilare: $2{,}7 \cdot x_1 + 1{,}35 \cdot x_2 + 0 \cdot x_3 \leqslant 6\,384$

— pentru centrifugă: $0 \cdot x_1 + 0 \cdot x_2 + 1{,}0 \cdot x_3 \leqslant 4\,490$

Condiții de nenegativitate în rezolvarea problemei: $x_1 \geqslant 0$; $x_2 \geqslant 0$; $x_3 \geqslant 0$.

Funcția obiectiv în rezolvarea problemei (pe baza algoritmului Simplex) se poate formula în mai multe variante:

— În cazul în care se urmărește să se obțină, în mod corespunzător, nivelul minim al cheltuielilor de producție, funcția obiectiv va fi:

$$F = 2\,557{,}6 \cdot x_1 + 1\,640{,}8 \cdot x_2 + 16{,}38 \cdot x_3 = minim.$$

Rezultatele obținute în calcul sînt următoarele:

$x_1 = 880$ kg/an; $x_2 = 377$ kg/an; $x_3 = 5\,510$ kg/an,

în aceste condiții nivelul cheltuielilor de producție rezultă:

880 kg/an · 2 557,6 lei/kg + 377 kg/an. 1 640,8 lei/kg + + 5 510 kg/an · 16,38 lei/kg = 2 961 500 lei/an.

— În cazul în care se urmărește obținerea, în mod corespunzător, a volumului maxim de beneficiu, asupra întregii producții, funcția obiectiv va fi:

$$F = 920 \cdot x_1 + 1\,150 \cdot x_2 + 86 \cdot x_3 = maxim.$$

Rezultatele obținute în urma determinărilor sînt următoarele:

$x_1 = 2\,130$ kg/an; $x_2 = 102{,}0$ kg/an; $x_3 = 4\,020$ kg/an

volumul beneficiilor care se pot obține, rezultă:

2 130 kg/an · 920 lei/kg + 102 kg/an · 1 150 lei/kg + + 4 020 kg/an · 86 lei/kg = 2 340 320 lei/an etc.

După cum se poate observa, rezultatele obținute din calculele de optimizare reliefează în mod riguros cantitățile de produs (cantitățile $x_1$, $x_2$ și $x_3$ din fiecare dintre cele trei produse) care pot și trebuie să fie obținute în instalație, în vederea atingerii obiectivului propus (de exemplu, atingerea celui mai redus nivel al cheltuielilor de producție etc.). Desigur, că în cazul în care se pivotează întregul calcul pe un anumit obiectiv, criteriul de optimizare impus determină o anumită planificare a sortimentului de produse, (de fiecare dată altul, la fiecare modificare a obiectivului propus).

Rezolvarea riguros matematică a problemelor, ca rezultat al studiului de optimizare, nu se poate opri însă aici. Pe baza rezultatelor obținute în calcul atît pentru fiecare instalație în parte, cît și pentru întregul proces de producție și de muncă, în ansamblu, în cadrul întreprinderii trebuie studiate imediat căile și mijloacele în care obținerea cantităților rezultate în calcul poate fi asigurată cu materiile prime, cu combustibilul etc. necesare producției. Totodată trebuie stabilit și modul în care livrarea acestor cantități de producție rezultate în calcul poate fi asigurată către clienții consumatori. Desigur că rezolvarea acestor probleme amplifică sarcinile organizării în întreprindere, nu numai în legătură cu procesul de producție în sine, ci și cu aprovizionarea, cu desfacerea etc. Orice impedimente ivite în aceste direcții (de exemplu, lipsa de clienți la desfacerea produselor etc.), vor constitui condiții restrictive ale studiului de optimizare, iar problemele vor trebui rezolvate avînd în vedere și aceste aspecte.

S. Apostolache

# NOMOGRAMA PENTRU CALCULUL SUPRAPUTERII CURENTULUI ELECTRIC LA ELECTROLIZE CU SUPRATENSIUNE

În cazul electrozilor reversibili, vitezele de descărcare și de formare ale ionilor sînt egale la echilibru și deci, nu apare un curent electric.

Aplicîndu-se o diferență de potențial din exterior, electrodul pierde starea de echilibru și se polarizează, ca și în cazul funcționării ireversibile a unei pile.

Polarizarea poate fi dată în special de:

— diferența de viteză în procesele de electrod, la descărcarea sau formarea ionilor;

— apariția unui gradient de concentrație în jurul electrozilor, datorită vitezei mici de difuziune (polarizare de concentrație).

Potențialul reversibil de descompunere $E_{rev}$, al electroliților în soluție este dat de ecuația:

$$E_{rev} = \frac{\Delta H}{zF} + T\frac{\partial E}{\partial T}$$

în care:

$\Delta H$ este variația entalpiei reacției chimice;
$z$ — variația de sarcini electrice dată de reacțiile de electrod;
$F$ — numărul lui Faraday = 96 500 C;
$\frac{\partial E}{\partial T}$ — coeficientul de temperatură al pielei;
$T$ — temperatura absolută, °K.

Experimental, electroliza unei soluții de electrolit începe la un potențial mai ridicat, $E_p$, a cărui valoare depinde de:

— natura electrozilor;
— temperatură;
— densitate de curent.

Diferența dintre potențialul practic, $E_p$ și potențialul reversibil, $E_{rev}$, reprezintă supratensiunea, $\eta$:

$$E_p - E_{rev} = \eta$$

La un grad mai mare de ireversibilitate al procesului de electrod, cînd $\eta > 0{,}05$ V, se poate aplica ecuația lui Tafel:

$$\eta = a + b \log i$$

în care:

$i$ este densitatea de curet, A/cm²;
$a$ și $b$ — constante caracteristice fiecărui proces, V.

Pentru densități mici de curent, $i$, supratensiunea este dată de:

$$\eta = a' + b'i.$$

Cînd gradul de ireversibilitate al electrodului este mic, respectiv cînd $\eta < 0{,}02$ V, curentul de electroliză variază liniar cu supratensiunea, care practic se poate neglija.

Mărimea supratensiunii are o mare importanță tehnico-economică, întrucît în procesele tehnologice electrochimice determină supraputerea necesară în proces, respectiv consumul de energie electrică.

Aplicarea unei densități mari de curent la electrozi este limitată din considerente tehnico-economice.

Considerînd că la un proces electrochimic, supratensiunea $\eta_1$ este dată conform legii lui Tafel, la curentul $i_1$:

$$\eta_1 = a + b \log i_1,$$

iar la o valoare mai mare a curentului $i_2$, valoarea supratensiunii este dată de:

$$\eta_2 = a + b \log i_2$$

în care caz:

$$i_2 > i_1 \text{ și } \eta_2 > \eta_1.$$

Supraputerea necesară, $W_1$ și $W_2$, este dată de ecuația:

$$W_1 = i_1 \cdot \eta_1$$

și:

$$W_2 = i_2 \cdot \eta_2$$

Făcînd raportul supraputerilor se obține:

$$\frac{W_2}{W_1} = \frac{i_2 \cdot \eta_2}{i_1 \cdot \eta_1}.$$

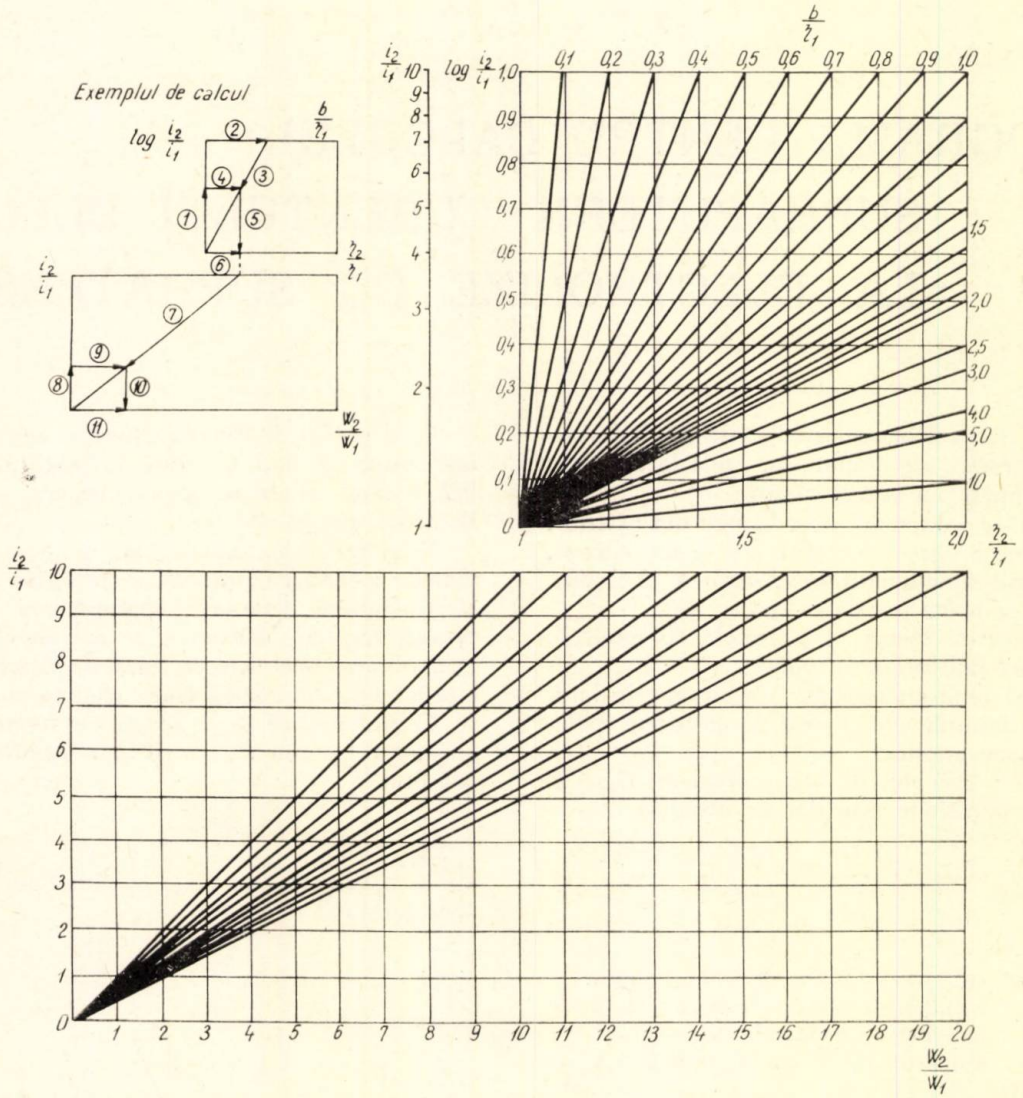
Făcînd înlocuirile pentru $\eta_2$ în funcție de $\eta_1$ se obține:

$$\eta_2 - \eta_1 = (a + b \log i_2) - (a + b \log i_1) = b \log \frac{i_2}{i_1}$$

$$\eta_2 = \eta_1 + b \log \frac{i_2}{i_1}$$

și atunci:

$$\frac{W_2}{W_1} = \frac{i_2}{i_1}\left(1 + \frac{b}{\eta_1} \log \frac{i_2}{i_1}\right)$$




Nomogramă pentru calculul supraputerii curentului electric la electrolize cu supratensiune

Constanta $b$ din ecuația lui Tafel este dată de relația:

$$b = \frac{2{,}3\ RT}{\alpha F}$$

în care:

$\alpha$ este o constantă, având valoarea 0,5 pentru diferite metale.

Deci constanta $b$ variază cu temperatura.

La $t = 20°C$, pentru catozii de diferite metale (Hg, Ga, Ag, Ni, Pt, Pd, Cu, Au), constanta $b$ are valoarea 0,12 V.

Ecuația menționată nu include efectul polarizației de concentrație, care practic se poate anihila prin agitarea soluției de electrolit.

Supraputerea electrică necesară prin creșterea densității de curent, la electrolizele în care are loc polarizarea electrozilor, se poate calcula din ecuația menționată, respectiv folosind nomograma redată.

**Exemplu:**

Dacă $\frac{i_2}{i_1} = 4$; $\log \frac{i_2}{i_1} = 0{,}6021$,

și:

$$\frac{b}{\eta_1} = 0{,}5.$$

atunci, din nomogramă:

$$\frac{\eta_2}{\eta_1} = 1{,}3,$$

$$\text{iar } \frac{W_2}{W_1} = 5{,}2,$$

de unde: $W_2 = 5{,}2 \cdot W_1$.

Această nomogramă poate servi și pentru determinarea coeficientului $b$ din ecuația Tafel prin măsurarea experimentală a lui $W_2$ și $W_1$, respectiv ale lui $\eta_2$ și $\eta_1$, corespunzătoare curenților aplicați, $i_2$ și $i_1$.

În exemplul dat, considerîndu-se că $\eta_1 = 0{,}22$ V, rezultă:

$$b = 0{,}5 \cdot \eta_1 = 0{,}5 \cdot 0{,}22 = 0{,}11 \text{ V}.$$

Mihálka Ştefan şi A. Bărbuş

# METODE FIZICO-CHIMICE DE ANALIZĂ PENTRU DOZAREA AURULUI DIN MINEREURI. METODE SPECTROCHIMICE

Determinarea aurului prin metode fizico-chimice de analiză este realizabilă cu ajutorul a numeroase şi variate metode. Printre acestea se menţionează:

— metode optice: spectroscopie optică şi de raze X, spectrofotometrie de absorbţie şi de absorbţie atomică;

— metode electrochimice: amperometrie, polarografie;

— metode radioactive: activare cu neutroni.

Deşi aceste metode se caracterizează prin sensibilitate ridicată şi precizie, ele sînt utilizate puţin, în comparaţie cu metoda clasică de dozare a aurului, deoarece aplicabilitatea lor în condiţiile laboratoarelor uzinale este greoaie, iar aparatura necesară analizei, are un preţ de cost ridicat. Totuşi, în ultimul timp, atît pe plan mondial cît şi pe plan naţional, aceste metode încep să fie folosite din ce în ce mai mult.

În această lucrare se prezintă în mod critic aceste metode, scoţîndu-se în evidenţă care sînt posibilităţile şi perspectivele de aplicabilitate a lor.

Aurul intră în categoria elementelor care se determină greu spectrografic din cauza potenţialului de excitare destul de ridicat (4,63 eV pentru linia 2 675,95 Å), a spectrului în general sărac în linii (83 de linii în domeniul 2 200—4 500 Å) şi cu puţine linii intense, precum şi în lipsa unei metode adecvate de excitare.

Referitor la sensibilitatea de concentraţie a liniilor analitice ale aurului — 2 427,95 Å şi 2 675,95 Å, există păreri foarte diferite şi contradictorii. Astfel, după Moritz [1], ambele linii apar la 5 g/t. Rusanov arată [2] că linia cea mai sensibilă de aur este cea cu 2 675,95 Å, care apare la un conţinut de 10—100 g/t. Linia 2 427,95 Å este considerată de Ahrens [3] ca cea mai sensibilă. În sfîrşit, Lundegardh [4] şi Harvey [5] arată, că ambele linii sînt la fel de sensibile şi apar la 10 g/t. În tabela 1 se prezintă liniile sensibile ale aurului, precum şi coincidenţele cu liniile altor elemente.

Literatura de specialitate referitoare la determinarea spectrochimică a aurului este vastă şi multilaterală. O privire de ansamblu asupra metodelor existente pînă în anul 1961, se prezintă în excelenta lucrare a lui Beamish [6] şi a lui Macher [7].

Studiind aceste lucrări, se constată în general trei tendinţe în ceea ce priveşte dozarea spectrochimică a aurului:

— dozarea directă din minereu;

— dozarea după îmbogăţire pe cale de foc, din regulus, sau din bobiţă;

— dozarea după alte metode de îmbogăţire.

Dozarea directă din minereu este limitată în primul rînd de sensibilitatea redusă a determinării, şi în al doilea rînd, de neomogenitatea ridicată a minereurilor de analizat. Numărul metodelor care se ocupă de dozarea directă a aurului este foarte redus.

Îmbogăţirea dochimastică sau microdochimastică a aurului, urmată de dozarea spectrografică este mai răspîndită, determinarea este însă afectată de o serie de erori şi pierderi inerente procedeului de îmbogăţire.

Cele mai multe lucrări se ocupă de dozarea aurului, precedată de îmbogăţirea minereului printr-o metodă fizică sau chimică. Îmbogăţirea minereului este realizată prin electroliză, coprecipitare sau extracţie. Sensibilitatea atinsă este 0,001 g/t, însă reproductibilitatea nu este satisfăcătoare, ceea ce se datoreşte în mare parte neomogenităţii probelor de analizat. Metodele sînt destul de complicate, necesitînd timp îndelungat de analiză. În cele ce urmează, se redă esenţa lucrărilor referitoare la dozarea spectrochimică a aurului din minereuri, apărute în anul 1961 pînă la prima jumătate a anului 1968.

Dobzaeva [8] dizolvă aurul din probele de minereu cu apă regală şi electrolizează această soluţie direct pe electrozi de cărbune. Parametrii electrolizei sînt: 4—5 V, 600 mA, 40 min la 40—60°C. În aceste condiţii, la un conţinut peste 1 g/t, 50% din aur rămîne în soluţie. Compensarea acestor pierderi se realizează prin utilizarea etaloanelor pregătite în condiţii similare. Electrodul de cărbune pe care s-a depus aurul este examinat apoi în arc. Cu linia de 2 426,95 Å, sensibilitatea determinării este 0,03 g/t din 5—10 g cîntărire.

**Tabela 1**

LINIILE SENSIBILE ALE AURULUI

| Lungimea de undă şi intensitatea, Å | Limita inferioară de intensitate, g/t | Coincidenţe |
|---|---|---|
| 2 427,95[9] | 5—10 | Mn 2 427,8 bandă SiO |
| 2 641,5[6] | 50—100 | Ba 2 641,4 V 2 642,6 |
| 2 675,95[9] | 5—10 | Co 2 676 Cr 2 677,2 |
| 2 748,3[6] | 50—100 | Co 2 748,3 Fe 2 749,3 |
| 3 122,5[6] | 10—50 | V 3 123,0 Mo 3 122,0 |

Dozarea concomitentă a Au, Pt și Pd din roci este descrisă în lucrarea lui Rubinovici, Epștein și Soșalskaia [9].

Trecerea aurului în soluție se efectuează cu apă regală la cald și se îmbogățește pe cărbune activ, amestecînd soluția 30 min. După arderea cărbunelui la 700—800°C, cenușa se amestecă cu cărbune pur spectral, conținînd tamponul (4% NaCl) și standardul intern (0,02% Co) și se arde în arc de 13 Å. Cu perechea de linii Au 2 675,95-Co 2 648,6 Å, sensibilitatea determinării este 0,01 g/t (din 10 g cîntărire).

Aurul din concentratele de Cu, după Salceva, Tenceva și Prvîceva [10] se dozează printr-o metodă asemănătoare, după îmbogățire pe cărbune activ. Sensibilitatea determinării este de 0,03 g/t din 1 g cîntărire. Se obține o precizie de ± 8—12%.

Cu toate că îmbogățirea dochimastică a metalelor nobile se consideră o procedură depășită, totuși se mai folosește dozarea spectrochimică a aurului, platinei și paladiului [11].

După metoda lui Safronov [12] aurul din minereu se dizolvă prin dezagregare cu apă regală, timp de o oră. În soluție se adaugă cărbune activ (carbolen) și se amestecă 10 min, pentru reținerea aurului. Cărbunele se arde la 500°C, iar cenușa se încarcă pe electrozi și se excită în arc de 7—8 A. Se folosește linia Au 2 675,95 Å, care se compară vizual cu spectrele probelor-etalon. Etaloanele se pregătesc din aur metalic, dizolvat în apă regală, adsorbit pe cărbune activ în condiții similare cu probele de analizat. Sensibilitatea determinării este de 0,05 g/t, din 10 g cîntărire.

Voskresenskaia și colaboratorii [13] după solubilizarea aurului din minereu prin fierbere cu apă regală, au ales metoda îmbogățirii prin coprecipitare cu telur metalic. Telurul se volatilizează la 500—600°C, iar cenușa se arde în craterul electrozilor de cărbune, în arc de 7—8 A. Cantitatea aurului din probă se determină prin metoda celor trei etaloane, folosind linia Au 2 675,95 Å, și fondul ca standard intern. Etaloanele se pregătesc din soluții de aur metalic, după coprecipitare cu telur. Influența elementelor terțe nu se constată. Eroarea medie pătratică, destul de ridicată (41%) se explică prin neomogenitatea probelor de analizat. Sensibilitatea determinării este de 0,001 g/t din 10 g cîntărire.

În lucrarea lui Chow, Lewis, Moodle și Beamish [17] se prezintă o comparație între metodele de dozare spectrografică și spectrofotometrică a aurului îmbogățit prin procedeul docimazic. Autorii ajung la concluzia că metodele spectrografice sînt în general mai rapide și de egală precizie cu cele spectrofotometrice.

O metodă originală este dezvoltată de Savicev și Sugurov [15]. După dezagregarea probei (5—20 g) cu apă regală, o parte alicotă din soluție este adsorbită direct în electrod, care este umplut cu cărbune activ și celuloză. Electrozii uscați se expun în arc de 10 A. Perechea de linii Au 2 675,95—Pt 2 659 Å asigură o eroare de 4,4%.

Kreiner, Mihailov și Lometțkov [16], după dezagregarea probei (10 g) cu apă regală, separă aurul din soluție împreună cu precipitatul de hidroxid feric. Precipitatul se dizolvă în acid clorhidric și se reduce aurul prin tratare cu clorură stanoasă. După filtrare, aurul se determină în precipitat, folosind în calitate de purtător un amestec de $NH_4Cl$ + $NH_4NO_3$ în proporție de 3:1. Sensibilitatea determinării este de 0,001 g/t.

În țara noastră, în domeniul dozării spectrochimice a aurului s-au înregistrat cîteva succese importante.

Astfel, la Filiala Academiei Republicii Socialiste România din Cluj, un colectiv format din acad. Raluca Ripan, M. Marcu și V. Cordiș au adus contribuții la dozarea aurului din soluții cianice industriale [17]. Soluția rezultată la cianurarea minereurilor s-a acidulat cu $H_2SO_4$ și s-a extras complexul $[Au(CN)_2]^-$ cu alcool izoamilic. Din extractul alcoolic, aurul a fost reținut cu cărbune activ, prin agitarea unui gram de cărbune timp de 30 min. Cenușa rămasă după arderea cărbunelui s-a dizolvat în apă regală, s-a amestecat cu cărbune pur spectral și cu tampon de NaCl, și s-a excitat în arc de 13 A. Etaloanele au fost pregătite din soluții sintetice de aur, în condiții similare. Pentru construirea curbei de calibrare în coordonate $\Delta S$ — log $C$ a servit linia Au 2 675,95 Å și fondul ca standard intern. Se obține o sensibilitate de $5.10^{-7}$% și o precizie de ±10%.

În vederea rezolvării problemelor de prospecțiuni geochimice pentru aur, în Laboratorul de spectrografie a I.P.L.—București s-a experimentat o metodă care a fost folosită cu succes pentru aurospectrometrie [18]. Proba de analizat se prăjește în prealabil și se îndepărtează fierul prin tratare cu HCl sau $HNO_3$ diluat. Reziduul se dezagregă cu apă regală la 70—75°C, timp de 6 ore. Drept metodă de îmbogățire este aleasă adsorbția pe cărbune activ, cu utilizarea a 500 mg cărbune și agitare de 20—30 min. Calcinarea cărbunelui se efectuează la 500°C, iar cenușa se încarcă în electrozi de cărbune și se expune cu arc de curent alternativ. Cu linia Au 2 675,95 Å sensibilitatea metodei este de 0,003 g/t, iar reproductibilitatea de ±18%.

Dozarea spectrografică a aurului din minereuri aurifere a format obiectul cercetărilor întreprinse de Institutul de cercetări miniere din București [19]. Aducerea aurului în soluție se realizează prin dezagregare totală: dizolvare cu apă regală și tratarea reziduului cu acid fluorhidric și acid sulfuric. Din aceste soluții se reține aurul pe cărbune activ, se calcinează și se examinează spectrografic. Eroarea ridicată a reproductibilității se datorește neomogenității probelor de analizat. S-a evaluat și eroarea metodică cu ajutorul soluțiilor sintetice de aur, care s-a dovedit a fi mult mai redusă și anume ±5%. Aceste cercetări sînt în perfectă concordanță cu observațiile altor cercetători [13].

La Centrul de cercetări pentru minereuri neferoase din Baia Mare este în curs de experimentare o metodă spectrochimică de dozare a aurului din produsele miniere [20]. Scopul acestei cercetări este eliminarea erorilor ridicate de metodele docimazice, cu asigurarea unei sensibilități de 0,1 g/t cu precizie sub ±20%. S-a preconizat dezagregarea probelor cu apă regală, prin fierbere, timp de 45 min. După filtrarea insolubilului, aurul se îmbogățește pe cărbune activ (500 mg) prin amestecare timp de 10 min. Cenușa rămasă după arderea cărbunelui la 700—800°C se amestecă cu 50 mg cărbune pur spectral, conținînd 3 mg $PtCl_2$ ca standard intern.

Se excită în arc un curent alternativ de 10 A timp de 1 min, în care volatilizarea aurului din electrod este totală. Curba de calibrare se construiește în coordonate $\Delta S$ — log $C$, fotometrînd perechea de linii Au 2 675,95—Pt 2 656 Å. Probele-etalon se aleg dintre minereuri, multiplu analizate docimazic, în domeniul de 0,1—7 g/t Au. Rezultatele obținute pînă în prezent arată o reproductibilitate de $\pm 8\%$.

Luînd în considerare trăsăturile principale ale metodelor prezentate, se pot formula următoarele concluzii generale:

— *Cantitatea probei luată în lucru* nu este prea mare, în general 5—10 g. Majoritatea autorilor atrag atenția asupra importanței fineței probei, care contribuie la solubilizarea cît mai perfectă a aurului. O problemă nerezolvată este reprezentativitatea probelor: datorită caracteristicilor mineralogice ale aurului, repartiția lui în minereuri prezintă un grad ridicat de neomogenitate. Dacă aurul se prezintă ca aur nativ, sau inclus în vreun mineral-gazdă, omogenitatea reală nu se poate obține cu nici o metodă fizică [21]. Ponderea de erori provenite din cauza neomogenității probelor se poate reduce prin mărirea numărului de cîntăriri; dar aceasta prezintă dezavantaje pe parcursul prelucrării chimice a probelor, în special la dezagregare și la separări.

— *Trecerea aurului în soluție* se realizează aproape în exclusivitate prin tratare cu apă regală. Ceea ce diferă de la o metodă la alta este durata și temperatura dezagregării. Chow și Beamish [20] arată, că dezagregarea cu apă regală fierbinte asigură o extracție de 98—99,5%, iar în reziduu rămîne circa 0,5% Au. Dacă dezagregarea se efectuează pe baie de apă, durata trebuie mărită chiar și pînă la 24 de ore, obținînd o recuperare de 99,5%. Este recomandată repetarea dezagregării.

În condițiile de dezagregare aplicată de autori [20], adică 5 g probă, 100 ml apă regală și fierbere timp de 45 min, dezagregarea s-a dovedit a fi completă. În intervalul de concentrație 0,4—7 g/t, în reziduurile reunite de la 10 probe dezagregate nu s-a constatat prezența aurului.

Dezagregarea totală a probei cu amestec de acid fluorhidric și acid sulfuric se aplică mai rar și în special atunci cînd aurul se găsește inclus în cuarț. Cîteodată, cele două metode de dezagregare se aplică împreună. Dacă dezagregarea se efectuează în pahare de material plastic, pe baie de apă, recuperările sînt de 99,7—99,9% [21].

— *Separarea aurului de celelalte elemente* și îmbogățirea lui concomitentă se realizează cel mai frecvent prin adsorbție pe cărbune activ. Cu toate că această procedură este de mult cunoscută [22—24], este aplicată în multe variante atît în privința timpului de agitare, cît și în privința mediului și a temperaturii la care se face adsorbția. Datele din literatură nu dau indicații univoce despre aceste condiții. La Centrul de cercetări pentru minereuri neferoase-Baia Mare se studiază în prezent influența diferiților factori, ca: mediul adecvat, timpul și temperatura agitării, cantitatea de cărbune activ folosită, cu ajutorul aurului marcat $^{198}Au$. Rezultatele acestor cercetări vor fi publicate într-o lucrare separată.

În pofida diferitelor păreri cu privire la condițiile de adsorbție, îmbogățirea pe cărbune activ, prin simplitatea și operativitatea ei, pare să aibă cele mai multe perspective de aplicare și în viitor.

Dintre metodele de separare a aurului de metalele de bază, coprecipitarea cu telur este foarte bine studiată [25], dar este aplicată sporadic în analize spectrochimice. Ea asigură un grad de concentrare ridicat și o îmbogățire selectivă. Dacă separarea se execută din mediu de acid clorhidric 2,4—3,6 M, cu agenți reducători ca bioxid de sulf sau clorhidrat de hidrazină, pierderile sînt numai de ordinul a 0,1—0,3% [21]. Aplicabilitatea mai redusă a acestei metode se explică prin multitudinea operațiunilor chimice care se ivesc în cursul îmbogățirii minereului. Procedeele de îmbogățire aplicate mai rar în lucrări de spectrochimie (electroliză, coprecipitare cu PbS sau docimazic cu $Fe(OH)_3$) nu au perspective de aplicabilitate ca metode de analiză în serie.

— *Determinarea spectrografică a aurului din concentratul îmbogățit.* Din descrierea condițiilor de determinare propriu-zisă a aurului nu se desprind condițiile optime de lucru. Excitarea probelor se realizează exclusiv în arc, dar nu se recomandă o intensitate optimă: se indică utilizarea intensităților de la 7 la 15 amperi. De asemenea, și în ceea ce privește timpul de expunere, părerile sînt diferite și anume, se indică de la 1 pînă la 2—3 min.

Standardul intern ideal pentru aur pare a fi platina; îndeplinește aproape integral condițiile lui Ahrens pentru alegerea standardului intern [3]. Mai rar se utilizează cobaltul, cuprul, sau fondul spectrului.

— *Probele-etalon*, pe baza cărora se ridică diagrama de lucru, în majoritatea cazurilor sînt preparate sintetic, din soluții de aur metalic, etaloanele naturale fiind aplicate mai rar. Autorii apreciază că utilizarea etaloanelor sintetice nu este justă, deoarece nu ține seama de particularitățile mineralogice ale probelor de analizat și nu se pot pregăti în condiții perfect analoge cu probe. După părerea autorilor, probele de minereu din același zăcămînt cu probele de analizat, al căror conținut s-a stabilit prin analize repetate prin alte procedee, după pregătirea lor în condiții identice cu probele de analizat, îndeplinesc mai bine cerințele pe care trebuie să le posede probele-etalon.

— *Sensibilitatea metodelor* este mare și ajunge la 0,001 g/t, ceea ce corespunde pe deplin cerințelor de control industrial și cercetărilor geochimice.

— *Reproductibilitatea* este limitată de neomogenitatea probelor de analizat, fiind între 8—40%. Comparativ cu metoda docimazică se poate constata din îmbunătățirea reproductibilității și în unele cazuri, egalarea reproductibilității altor metode de analiză (spectrofotometrie, absorbție atomică, activare cu neutroni).

Urmărind repartiția teritorială a metodelor spectrografice de dozare a aurului din minereuri, față de alte metode, se constată preponderența ei în țările europene și în U.R.S.S., pe cînd în S.U.A., Canada,

Japonia și Africa de Sud, principalele țări producătoare de aur, domină alte metode de analiză, în special absorbția atomică.

**Bibliografie**


1. Moritz, H. În: Chemie der Erde, **8**, 1933, p. 321.
2. Rusanov, A. K. Spektralnii analiz rud in mineralov. Moscova, — Gosgheolizdat, 1948.
3. Ahrens, L. H. Spectrochemical Analysis. Cambridge, Addison-Wesley Publ. Co. 1954.
4. Lundegärdh, H. Die quantitative Spektralanalyse der Elemente. Jena, G. Fischer, 1934.
5. Harvey, C. E. Spectrochemical procedures. California, ARL Glendale, 1950.
6. Beamish, F. E. În: Analyt. Chem., **33**, nr. 8, iulie 1961, p. 1 059.
7. Macher, Fr. În: Kohászati Lapok, **556**, nr. 12, 1960.
8. Dobzaeva, E. D. În: Materiali po Gheol. i Polezn. Izkop. Buryatsk. ASSR. Buryatsk. Gheol. Upr. Supl., nr. 6, 1961, p. 17—27.
9. Rubinovici, R. S., Epștein, R. Ia., Șoșalskaia, O. N. În: J. Analiticeskoi Himii, fascicole 2. **XVIII**, 1963, p. 216.
10. Salceva, M., Tenceva, P. și Prviceva, Hp. Godișnik N-i i proect. in-ta rudodob. obogat. **3**, 1964, p. 275—279.
11. Pastuhova, M. M. și Belousova, M. I.: Tr-Ni i proekt. in-ta obogașc. si mehan. obrabotki polezn. iskopaemih Uralmehanobr, fascicola 11, 1964, p. 71—77.
12. *** Instrukția dlia polukolicestvennovo himiko-spektralnovo opredelenia zolota po metodike Safronova, ușovereșenstvovanoi v spektralnoi laboratorii T.N.I.G.R.I., Moskva, 1962.
13. Voskresenskaia, N. T., Zvereva, M. F. și Ribkina, L. L. În: J. Analiticeskoi Himii, fasc. 12, **XX**, 1965, p. 1 288.
14. Clow, A., Lewis, C. L., Moodle, D. A. și Beamish, F. E. În: Talanta, **12** nr. 3, 1965, p. 959—961.
15. Savicev, E. I. și Sugurov, E. V. În: Zavodskaia Laboratoria **31**, nr. 8, 1965, p. 959—961.
16. Kreiner, S. E., Mihailov, P. M. Lometkov, A. S. În: J. Analiticeskoi Himii **22**, nr. 7, 1967, p. 1 105 — 1 108.
17. Raluca Ripan, Marcu, M. și Cordiș, V. În: Rev. Chim., **15**, nr. 11, 1964, p. 684.
18. Petrescu, M. Determinarea spectrochimică a aurului, publicație internă, I.P.L., 1965.
19. Florescu, M. Dozarea spectrografică a aurului din minereuri. Studiu ICECHIM, București, 1967.
20. Mihálka, St. Studiul dozării aurului din minereuri prin metode fizico-chimice. Studiu CCMN, Baia Mare, 1968.
21. Chow, A., Beamish, F. E. În: Talanta, **14**, nr. 2, 1967, p. 219.
22. Haber, F. În: Angew. Chem. **40**, 1927, p. 303.
23. Yasuda, M. În: Bull. Soc. Chem., Japan, 1927, p. 2—231.
24. Yeanicke, I. În: Naturwiss. 1935, p. 23—57.
25. Sandell, E. B. În: Analyt. Chem. **20**, 1948, p. 253.


△ △ △

# HOTĂRÎREA

## plenarei Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor din 9 noiembrie 1968

Plenara Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor, luînd în dezbatere „Expunerea cu privire la aderarea Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor la Frontul Unității Socialiste", își exprimă acordul deplin față de măsurile adoptate de Plenara CC al PCR din 24—25 octombrie 1968 pentru întărirea continuă a unității moral politice a poporului muncitor, a frăției dintre oamenii români și ai naționalităților conlocuitoare, a coeziunii națiunii noastre socialiste.

Consiliul Național al Inginerilor și Tehnicienilor are ferma convingere că înființarea Frontului Unității Socialiste va contribui la accelerarea progresului economic, social și cultural în țara noastră, la afirmarea mai puternică a rolului conducător al clasei muncitoare în societate, la întărirea alianței, frăției și unității indestructibile între toți oamenii muncii, în jurul Partidului Comunist Român și al Comitetului său Central în frunte cu tovarășul Nicolae Ceaușescu.

În numele intelectualității tehnice, plenara Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor își exprimă adeziunea deplină la politica partidului și statului, atașamentul neclintit față de cauza socialismului în patria noastră și hotărîrea fermă de a-și consacra, fără răgaz, toate forțele, energia și priceperea, înfăptuirii operei istorice de desăvîrșire a construcției socialismului în Republica Socialistă România.

Dînd expresie sentimentelor și convingerilor participanților la plenară, ca și aspirațiilor tuturor inginerilor și tehnicienilor din țara noastră, plenara hotărăște:

1. Aderarea Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor la Frontul Unității Socialiste.

2. Desemnarea, ca reprezentanți ai CNIT în Consiliul Național al Frontului Unității Socialiste, a următorilor tovarăși:

— Prof. emerit ing. C. Dinculescu — președintele CNIT.
— Prof. dr. ing. O. Rusu — vicepreședinte al CNIT.
— Ing. Rațiu Maria uzinele textile din Botoșani.
— Ing. Bîrsan Pipu George — uzinele de Tractoare Brașov.
— Ing. Pop Nicolae — uzinele de mase plastice București.

Participînd la activitatea Frontului Unității Socialiste, Consiliul Național al Inginerilor și Tehnicienilor înțelege să-și aducă o contribuție efectivă și susținută la întărirea continuă a unității poporului, a tuturor oamenilor muncii, indiferent de naționalitate, la consolidarea coeziunii națiunii noastre socialiste, imensă forță de progres material și spiritual în România socialistă.

Plenarea exprimă hotărîrea întregii intelectualități tehnice din România de a milita cu toate forțele și energia pentru continua întărire a Frontului Unității Socialiste și intensificarea participării la înfăptuirea amplului program elaborat de partid pentru desăvîrșirea construcției socialiste în patria noastră.

Marina Ioanoviciu

# ANALIZOR AUTOMAT DE OXIGEN

Se descrie un dispozitiv cu punte de curent alternativ pentru măsurarea concentrației oxigenului din hidrogenul produs de un electrolizor. Totodată, dispozitivul realizează și întreruperea funcționării electrolizorului, precum și deschiderea circuitelor gazelor produse de el, în cazul cînd concentrația oxigenului din hidrogen depășește o anumită valoare dinainte stabilită.

În diferite instalații industriale se folosesc din ce în ce mai mult analizoarele automate de gaze, fiind preferate în mod deosebit analizoarele de gaze cu funcționare continuă. În unele cazuri, aceste analizoare pot comanda întreruperea automată a funcționării instalației cînd aceasta nu funcționează cu parametrii corespunzători.

Una dintre metodele cele mai folosite pentru realizarea analizoarelor automate de gaze este aceea a conducției căldurii, metodă care se bazează pe diferența dintre conductivitățile termice ale diferiților componenți ai gazului. Analiza unui gaz prin această metodă se bazează pe faptul că temperatura unui fir încălzit electric depinde de conductibilitatea gazului în care se află [1]. Temperatura se măsoară electric, pe baza variației rezistenței firului. În acest scop, cel mai folosit montaj este acela al punții Wheatstone, în care firul reprezintă una dintre ramuri. Într-un braț alăturat al punții se montează un alt fir, care este spălat de un gaz-etalon, în aceeași stare, pentru eliminarea influențelor temperaturii și ale umidității gazului. Adeseori, pentru mărirea sensibilității, toate ramurile punții sînt formate din elemente traductoare, fiecare pereche de fire opuse fiind spălată de același mediu.

În această lucrare se prezintă un astfel de analizor automat pentru măsurarea concentrației oxigenului din hidrogenul rezultat dintr-un electrolizor. Cînd concentrația oxigenului din hidrogen depășește valoarea de 3%, aparatul înrerupe funcționarea electrolizorului și deschide circuitele gazelor produse, respectiv ale oxigenului și hidrogenului.

Determinarea procentului de oxigen din hidrogen se realizează cu ajutorul unei punți de conductibilitate termică (fig. 1) alimentată cu curent alternativ. Cele patru brațe ale punții sînt formate din cîte o rezistență din fir de platină cu valoarea de 10—12 Ω fiecare. Rezistențele opuse sînt spălate, astfel: o pereche este spălată de gazul-etalon, în cazul acesta hidrogen, și cealaltă pereche de gazul de analizat, respectiv hidrogenul rezultat din electrolizor [2].

Puntea are un potențiometru $P_1$ care servește pentru compensarea micilor nesimetrii, și potențiometrul $P_2$ — pentru reglarea curentului de alimentare a punții. Alimentarea se face de la un stabilizator de curent alternativ, prin intermediul transformatorului $T_{R1}$, curentul de alimentare fiind măsurat cu ajutorul instrumentului $M_1$.

Influențele temperaturii camerei sînt compensate prin introducerea punții într-o incintă termostatată. Dispozitivul de termostatare, reprezentat și el în figura 1, este format din releul $R_{L1}$, rezistența de încălzire $R_t$ și termometrul cu contact de mercur $T_C$.

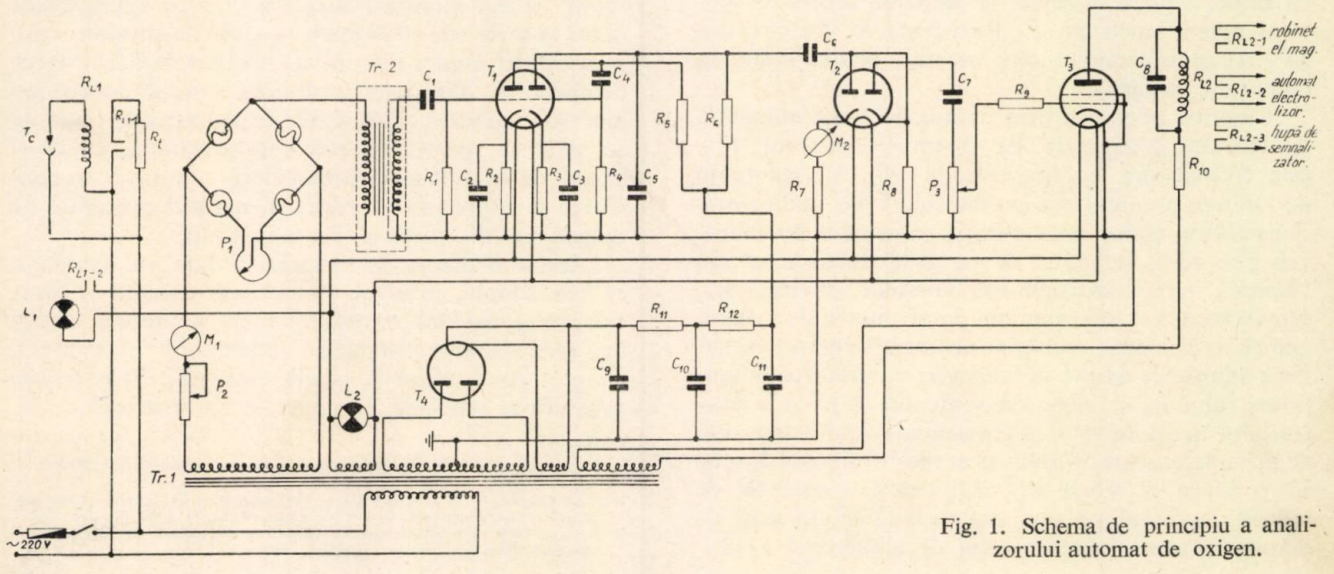



Fig. 1. Schema de principiu a analizorului automat de oxigen.

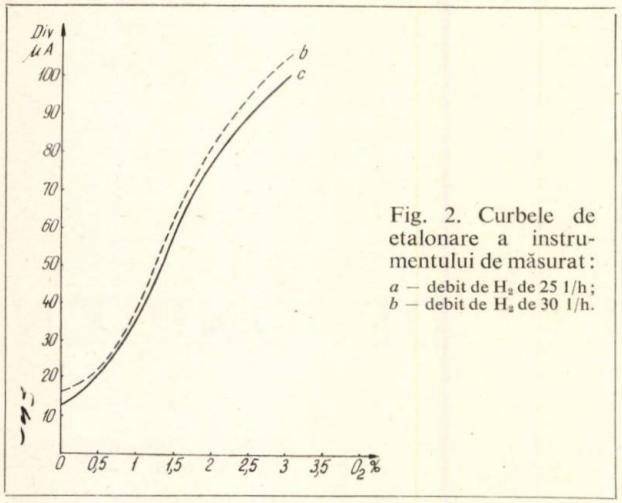



Fig. 2. Curbele de etalonare a instrumentului de măsurat:
*a* — debit de $H_2$ de 25 l/h;
*b* — debit de $H_2$ de 30 l/h.

Semnalul de dezechilibru al punții se aplică la intrarea unui amplificator prin intermediul transformatorului de adaptare $T_{R2}$. Deoarece semnalul de intrare este foarte mic, a fost necesar să se ia precauții speciale pentru a se evita influențele perturbațiilor exterioare. În acest scop, transformatorul de intrare $T_{R2}$ este închis într-un ecran metalic legat la pămînt, iar între înfășurările primară și secundară este dispus un ecran electrostatic, legat și el la pămînt.

Amplificatorul, de asemenea reprezentat în figura 1, este realizat din două etaje de amplificare RC [3] — fiecare cu cîte o secțiune a dublei triode $T_1$ — și realizează o amplificare globală de A = 600, necesară pentru ridicarea valorii semnalului de intrare mic, de aproximativ 10 mV, pînă la valoarea necesară pentru comanda etajului următor.

El este alimentat de la un redresor clasic, realizat cu tubul $T_4$. Redresorul, fiind alimentat la rîndul lui, cu tensiune alternativă stabilizată prin intermediul transformatorului $T_{R1}$, elimină necesitatea unui stastabilizator de tensiune continuă.

Semnalul obținut la ieșirea amplificatorului se aplică circuitelor formate cu dubla diodă $T_2$. Una dintre diode împreună cu instrumentul $M_2$ și rezistența $R_7$ formează circuitul de măsură, iar cealaltă diodă transmite semnalul pe grila tiratronului $T_3$.

Semnalul aplicat la intrarea etajului de comandă cu tiratron poate fi reglat la valoarea dorită cu ajutorul potențiometrului $P_3$. Rezistența $R_9$ din circuitul de grilă al tiratronului este necesară pentru limitarea curentului de grilă.

Circuitul anodic al tiratronului, care este alimentat cu tensiune alternativă de la transformatorul $T_{R1}$, este format din bobina releului $R_{L2}$ și rezistența de limitare a curentului anodic $R_{10}$. Cînd puntea este la echilibru, și deci concentrația oxigenului din hidrogen este zero, semnalul de pe grila tiratronului are valoarea zero, tiratronul nu conduce și releul $R_{L2}$ este în repaos. Cînd semnalul de pe puntea de măsură ajunge la valoarea corespunzătoare concentrației maxime admise de oxigen în hidrogen, cu ajutorul potențiometrului $P_3$ se reglează semnalul de pe grila tiratronului în așa fel încît să corespundă valorii tensiunii de aprindere a tiratronului și atunci tiratronul începe să conducă și releul $R_{L2}$ acționează. Contactul de repaos $R_{L2-1}$ al releului $R_{L2}$ se află în circuitul de automenținere a contactorului de alimentare a electrolizorului, iar al doilea contact de repaos $R_{L2-2}$, al releului $R_{L2}$, se află în circuitul de alimentare electrică a bobinelor, legate în serie, a două robinete electromagnetice, montate, la rîndul lor, unul în circuitul oxigenului, iar celălalt în circuitul hidrogenului. Un al treilea contact al releului $R_{L2}$, și anume un contact de lucru $R_{L2-3}$, este conectat în circuitul unei hupe de semnalizare.

Funcționarea dispozitivului este următoarea: atîta timp cît electrolizorul lucrează normal, adică atîta timp cît procentul de oxigen din hidrogen este sub limita impusă, tiratronul nu conduce, și deci releul $R_{L2}$ este în repaos, iar contactele lui asigură închiderea circuitului de alimentare electrică a electrolizorului și a bobinelor robinetelor electromagnetice. În momentul în care procentul de oxigen din hidrogen ajunge la valoarea maximă admisă, tiratronul începe să conducă, releul $R_{L2}$ acționează și prin aceasta întrerupe circuitele de alimentare electrică a electrolizorului și a robinetelor electromagnetice și închide circuitul hupei de semnalizare. În acest moment, funcționarea electrolizorului se întrerupe, circuitele gazelor produse se deschid și semnalizarea sonoră intră în funcțiune. Astfel se poate trece la depistarea defecțiunii și remedierea ei.

Circuitul de măsură funcționează tot timpul cît lucrează electrolizorul, și instrumentul $M_2$ poate să fie etalonat direct în procente de oxigen. În tabela 1 sînt prezentate datele experimentale obținute pentru diferite concentrații de oxigen.

**Tabela 1**

| Nr. crt. | $O_2$, % | Indicații instrument în μA | |
|---|---|---|---|
| | | *a* | *b* |
| 1 | 0 | 12 | 15,5 |
| 2 | 0,5 | 21 | 20 |
| 3 | 1 | 34,75 | 35,75 |
| 4 | 1,5 | 58 | 61,75 |
| 5 | 2 | 74,75 | 79,75 |
| 6 | 2,5 | 88,25 | 94,75 |
| 7 | 3 | 100 | 105 |

Măsurătorile s-au făcut pentru două debite de gaz, coloana *a* pentru un debit de 25 l/h și coloana *b* pentru un debit de 30 l/h, iar împrăștierea valorilor măsurate este cuprinsă între 5 și 7%. În figura 2 sînt date curbele de etalonare a instrumentului, care s-au ridicat numai pînă la un procent de 3% oxigen, deoarece în afara acestui domeniu măsurătoarea nu mai este necesară. Din datele experimentale obținute se vede că măsurarea este reproductibilă, cu erori destul de mici. Cauza împrăștierii valorilor o constituie și imprecizia cu care s-a măsurat procentul de oxigen cu dispozitivul de comparație.

Aparatul descris în lucrarea de față are avantajul că este simplu, prezintă o siguranță ridicată în funcționare și asigură o măsurare cu o precizie destul de bună pentru instalațiile industriale. El poate fi adaptat cu ușurință și la alte instalații, în care este necesară o astfel de măsurare și automatizare.

**Bibliografie**

1. Turicin, A. M. Măsurarea electrică a mărimilor neelectrice, București, Editura tehnică, 1957.
2. James, L. și Mc. Fadden. Gas Analysis by Thermal Conductivity. În: Instruments and Control Systems, 34, nr. 11, 1961, p. 2055–2057.
3. Bonci-Bruevici. Folosirea tuburilor electronice în fizica experimentală, București, Editura tehnică, 1958.

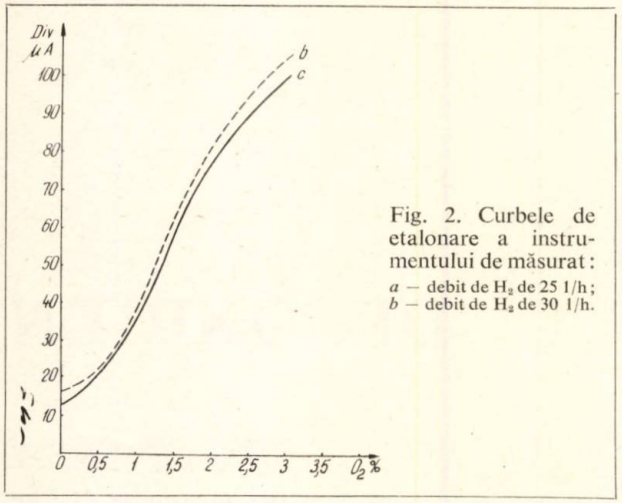



Fig. 2. Curbele de etalonare a instrumentului de măsurat:
*a* — debit de $H_2$ de 25 l/h;
*b* — debit de $H_2$ de 30 l/h.

Semnalul de dezechilibru al punții se aplică la intrarea unui amplificator prin intermediul transformatorului de adaptare $T_{R2}$. Deoarece semnalul de intrare este foarte mic, a fost necesar să se ia precauții speciale pentru a se evita influențele perturbațiilor exterioare. În acest scop, transformatorul de intrare $T_{R2}$ este închis într-un ecran metalic legat la pămînt, iar între înfășurările primară și secundară este dispus un ecran electrostatic, legat și el la pămînt.

Amplificatorul, de asemenea reprezentat în figura 1, este realizat din două etaje de amplificare RC [3] — fiecare cu cîte o secțiune a dublei triode $T_1$ — și realizează o amplificare globală de A = 600, necesară pentru ridicarea valorii semnalului de intrare mic, de aproximativ 10 mV, pînă la valoarea necesară pentru comanda etajului următor.

El este alimentat de la un redresor clasic, realizat cu tubul $T_4$. Redresorul, fiind alimentat la rîndul lui, cu tensiune alternativă stabilizată prin intermediul transformatorului $T_{R1}$, elimină necesitatea unui stastabilizator de tensiune continuă.

Semnalul obținut la ieșirea amplificatorului se aplică circuitelor formate cu dubla diodă $T_2$. Una dintre diode împreună cu instrumentul $M_2$ și rezistența $R_7$ formează circuitul de măsură, iar cealaltă diodă transmite semnalul pe grila tiratronului $T_3$.

Semnalul aplicat la intrarea etajului de comandă cu tiratron poate fi reglat la valoarea dorită cu ajutorul potențiometrului $P_3$. Rezistența $R_9$ din circuitul de grilă al tiratronului este necesară pentru limitarea curentului de grilă.

Circuitul anodic al tiratronului, care este alimentat cu tensiune alternativă de la transformatorul $T_{R1}$, este format din bobina releului $R_{L2}$ și rezistența de limitare a curentului anodic $R_{10}$. Cînd puntea este la echilibru, și deci concentrația oxigenului din hidrogen este zero, semnalul de pe grila tiratronului are valoarea zero, tiratronul nu conduce și releul $R_{L2}$ este în repaos. Cînd semnalul de pe puntea de măsură ajunge la valoarea corespunzătoare concentrației maxime admise de oxigen în hidrogen, cu ajutorul potențiometrului $P_3$ se reglează semnalul de pe grila tiratronului în așa fel încît să corespundă valorii tensiunii de aprindere a tiratronului și atunci tiratronul începe să conducă și releul $R_{L2}$ acționează. Contactul de repaos $R_{L2-1}$ al releului $R_{L2}$ se află în circuitul de automenținere a contactorului de alimentare a electrolizorului, iar al doilea contact de repaos $R_{L2-2}$, al releului $R_{L2}$, se află în circuitul de alimentare electrică a bobinelor, legate în serie, a două robinete electromagnetice, montate, la rîndul lor, unul în circuitul oxigenului, iar celălalt în circuitul hidrogenului. Un al treilea contact al releului $R_{L2}$, și anume un contact de lucru $R_{L2-3}$, este conectat în circuitul unei hupe de semnalizare.

Funcționarea dispozitivului este următoarea: atîta timp cît electrolizorul lucrează normal, adică atîta timp cît procentul de oxigen din hidrogen este sub limita impusă, tiratronul nu conduce, și deci releul $R_{L2}$ este în repaos, iar contactele lui asigură închiderea circuitului de alimentare electrică a electrolizorului și a bobinelor robinetelor electromagnetice. În momentul în care procentul de oxigen din hidrogen ajunge la valoarea maximă admisă, tiratronul începe să conducă, releul $R_{L2}$ acționează și prin aceasta întrerupe circuitele de alimentare electrică a electrolizorului și a robinetelor electromagnetice și închide circuitul hupei de semnalizare. În acest moment, funcționarea electrolizorului se întrerupe, circuitele gazelor produse se deschid și semnalizarea sonoră intră în funcțiune. Astfel se poate trece la depistarea defecțiunii și remedierea ei.

Circuitul de măsură funcționează tot timpul cît lucrează electrolizorul, și instrumentul $M_2$ poate să fie etalonat direct în procente de oxigen. În tabela 1 sînt prezentate datele experimentale obținute pentru diferite concentrații de oxigen.

**Tabela 1**

| Nr. crt. | $O_2$, % | Indicații instrument în μA | |
|---|---|---|---|
| | | *a* | *b* |
| 1 | 0 | 12 | 15,5 |
| 2 | 0,5 | 21 | 20 |
| 3 | 1 | 34,75 | 35,75 |
| 4 | 1,5 | 58 | 61,75 |
| 5 | 2 | 74,75 | 79,75 |
| 6 | 2,5 | 88,25 | 94,75 |
| 7 | 3 | 100 | 105 |

Măsurătorile s-au făcut pentru două debite de gaz, coloana *a* pentru un debit de 25 l/h și coloana *b* pentru un debit de 30 l/h, iar împrăștierea valorilor măsurate este cuprinsă între 5 și 7%. În figura 2 sînt date curbele de etalonare a instrumentului, care s-au ridicat numai pînă la un procent de 3% oxigen, deoarece în afara acestui domeniu măsurătoarea nu mai este necesară. Din datele experimentale obținute se vede că măsurarea este reproductibilă, cu erori destul de mici. Cauza împrăștierii valorilor o constituie și imprecizia cu care s-a măsurat procentul de oxigen cu dispozitivul de comparație.

Aparatul descris în lucrarea de față are avantajul că este simplu, prezintă o siguranță ridicată în funcționare și asigură o măsurare cu o precizie destul de bună pentru instalațiile industriale. El poate fi adaptat cu ușurință și la alte instalații, în care este necesară o astfel de măsurare și automatizare.

**Bibliografie**

1. Turicin, A. M. Măsurarea electrică a mărimilor neelectrice, București, Editura tehnică, 1957.
2. James, L. și Mc. Fadden. Gas Analysis by Thermal Conductivity. În: Instruments and Control Systems, 34, nr. 11, 1961, p. 2055–2057.
3. Bonci-Bruevici. Folosirea tuburilor electronice în fizica experimentală, București, Editura tehnică, 1958.

V. Ilie

# *FOLOSIREA UNOR COMPLECȘI METALICI CA FAZE STAȚIONARE ÎN CROMATOGRAFIA DE GAZE*

Dintre metodele cromatografice, cea care a căpătat o largă dezvoltare datorită unor mari avantaje și domeniului larg de aplicații este cromatografia de gaze.

Utilizarea analizei prin cromatografia de gaze duce la realizarea unor separări dificil sau imposibil de efectuat prin alte metode, devenind un instrument deosebit de eficace pentru practica analitică.

Posibilitatea de a separa doi componenți *1* și *2* depinde de valoarea coeficientului de separare $\alpha_{1,2}$:

$$\alpha_{1,2} = \frac{\gamma_2^{\infty} p_2^0}{\gamma_1^{\infty} p_1^0}, \qquad (1)$$

în care:

$\gamma^{\infty}$ reprezintă coeficientul de activitate la diluție infinită;

$p^0$ — presiunea de vapori la temperatura de lucru.

Dacă presiunea de vapori a celor doi componenți este aproximativ egală, atunci separarea este dependentă de raportul coeficienților de activitate ai acestora în faza staționară aleasă.

Pentru a realiza separarea, unul dintre coeficienții de activitate trebuie să fie mic, deci reținut selectiv în coloana cromatografică.

Pentru izomerii aceleiași clase ce au puncte de fierbere foarte apropiate, separarea este mai dificilă.

Dacă definim entalpia liberă parțial molară de exces pentru un mol de component ca în ecuația 2:

$$\Delta G_e^{\infty} = RT \ln \gamma,^{\infty} \qquad (2)$$

atunci valoarea maximă a factorului de separare se obține la o mare diferență a valorilor $\Delta G_e^{\infty}$ pentru compușii *1* și *2* (3):

$$\alpha_{1,2} = \frac{e^{\Delta G_{e,2}^{\infty}/RT} \times p_2^0}{e^{\Delta G_{e,1}^{\infty}/RT} \times p_1^0} = \frac{e^{\Delta H_{e,2}^{\infty}/RT}\, e^{-\Delta S_{e,2}^{\infty}/R} \times p_2^0}{e^{\Delta H_{e,1}^{\infty}/RT}\, e^{-\Delta S_{e,1}^{\infty}/R} \times p_1^0}, \qquad (3)$$

în care:

$\Delta H_e$ reprezintă entalpia parțial molară de exces;

$\Delta S_e$ — entropia parțial molară de exces.

Prin coeficientul de activitate aceste mărimi sînt dependente de tipul și tăria interacțiunilor între component și faza staționară.

În marea majoritate a cazurilor, interacțiunile componenților cu faza staționară se datoresc forțelor intermoleculare: forțe de orientare Keesom, forțe de inducție Debye, forțe de dispersie London, precum și formării legăturilor de hidrogen și a complecșilor prin transfer de sarcină (1).

Considerînd că interacțiunea totală dintre fiecare component și faza staționară este egală cu suma a $X$ tipuri de interacțiuni, fiecare interacțiune avînd o căldură asociată $H$ și o entropie $S$, ecuația (3) devine:

$$\alpha_{1,2} = \frac{e^{H_{2,1}/RT} e^{H_{2,2}/RT} \ldots e^{H_{2,x}/RT} e^{-S_{2,1}/R} e^{-S_{2,2}/R} \ldots e^{-S_{2,x}/R} p_2^0}{e^{H_{1,1}/RT} e^{H_{1,2}/RT} \ldots e^{H_{1,x}/RT} e^{-S_{1,1}/R} e^{-S_{1,2}/R} \ldots e^{-S_{1,x}/R} p_0^1} \qquad (4)$$

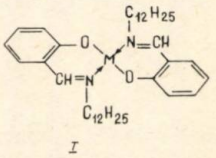
Din ecuația (4) se observă varietatea interacțiunilor dintre component-faza staționară, iar evaluarea acestor interacțiuni oferă un cîmp larg de investigație.

Este interesant de privit din acest punct de vedere unele studii efectuate în ultimul timp în legătură cu folosirea unor complecși metalici ca faze lichide sau adsorbanți în cromatografia de gaze.

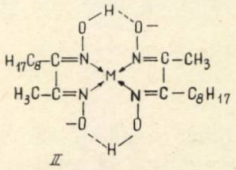
Majoritatea complecșilor metalici studiați sînt combinații chelate. Stabilitatea lor termică (distilă fără descompunere), solubilitatea în solvenți organici și solubilitatea redusă în apă constituie cîteva dintre proprietăți care concură la alegerea acestor combinații pentru acest scop.

**Complecșii unor metale tranziționale cu derivați de la glioximă și salicildiamină**

G. P. Cartoni și colaboratorii [2] propun N-dodecilsalicilaldiminele de Ni, Pd, Pt și Cu (I) și metil *n*-octilglioximele de Ni, Pd, Pt (II) ca faze lichide pentru cromatografia de gaze.



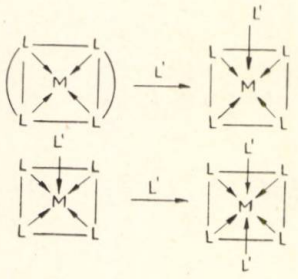

I




II

Felul diferit în care sînt legați atomii metalelor în cei doi complecși presupune o schimbare a interacțiunilor cu diferiți liganzi.

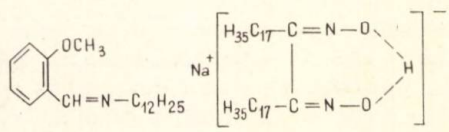
Pe de altă parte, legăturile lor coordinative sînt nesaturate, deoarece ei pot reacționa în continuare astfel:



și:



Drept etalon autorii au folosit *o*-metil-*n*-dodecilsalicilaldimina (III) pentru prima grupă (I) și sarea monosodică a hexadecilheptadecilglioximei (IV), precum și squalan pentru a doua grupă (II).



III IV

Autorii indică următoarele intervale de temperatură favorabile în cazul folosirii acestor faze lichide: pentru complexul nichelaldiminic 54—180°C, pentru cel de paladiu 100—160°C, platină 116—135°C și de cupru 60—180°C, iar pentru glioximele de nichel — între 105 și 180°C, paladiu 110—180°C și platină 120—190°C.

Izotermele de adsorbție sînt neliniare (se lucrează cu o cantitate foarte mică de substanță), iar ca standard intern s-a folosit mesitilena, al cărei timp de reținere s-a luat egal cu 1 000.

Pentru calcularea mărimilor de reținere și a unor date termodinamice s-a luat în considerație lucrările [3 și 4].

Entalpia liberă se determină din dependența acesteia de constanta de repartiție $K$ (5):

$$-\Delta G = RT \ln K. \tag{5}$$

Din variația volumului de reținere corectat cu temperatura se determină entalpia $\Delta H$ (6):

$$\frac{\mathrm{d} \ln Vg}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \tag{6}$$

iar variația de entropie se determină ușor din (7):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \tag{7}$$

Trebuie precizat că reprezentarea dependenței timpilor relativi de reținere ai unor clase de substanțe în complexul metalic cu aceleași mărimi în etalon nu duce la obținerea unor date caracteristice interacțiunii acestor substanțe cu metalul ca atare, ele referindu-se la metalul legat în complex.

În astfel de reprezentări se obțin drepte de diferite pante, indicînd existența unei entalpii libere constante la trecerea de la un lichid la altul, caracteristică grupării active a seriei. Diferențele în pantele dreptelor nu sînt prea însemnate; de exemplu, în sistemul format de complexul nichel-aldimină-etalon, cea mai mare diferență se obține pentru alcoolii secundari și cetonele ciclice (1,57), ceea ce corespunde unei entalpii libere de 0,336 Kcal.

Din compararea comportării complecșilor aldiminici ai nichelului și cuprului reiese că complexul de cupru reține cetonele într-un grad mai mare decît cel de nichel, dar interacționează mai slab cu aminele.

Interacțiunea mai puternică a complexului de nichel cu aminele este ușor de explicat folosind datele lui S a r c o n i [5], care arată că complecșii diamagnetici ai nichelului de formă plan-pătrată reacționează cu două molecule de amină, cu formarea complecșilor octaedrici paramagnetici.

Este interesant de remarcat că interacțiunea între aminele primare și secundare și complecșii salicilaldiminici crește în seria Pt; Pd; Ni, în timp ce în cazul complecșilor glioximici ordinea este inversă.

Interacțiunea relativ puternică între complecșii metalici și hidrocarburile aromatice (comparativ cu parafinele și olefinele) nu include neapărat o interacțiune $\pi$ directă a metalului cu hidrocarbura aromatică, ci mai degrabă poate fi vorba de interacțiunea inelului chelatic pseudoaromatic și electronii $\pi$ ai hidrocarburii aromatice.

Eficacitatea coloanelor ce folosesc astfel de lichide (exprimată în numărul de talere teoretice) se apropie de a celor ce folosesc lichide obișnuite. Unele avantaje sînt subliniate, și anume: existența interacțiunilor specifice și utilizarea acestora la separarea a diverși componenți, posibilitatea identificării grupărilor active din moleculă și, de asemenea, posibilitatea studierii formării complecșilor metalici îndeosebi în cazul unor interacțiuni slabe.

**Complecși metalici cu nonil-β-dicetona**

S-au propus, de asemenea, unii complecși metalici ai β-dicetonelor ca faze staționare în cromatografia de gaze [6].

Deoarece β-dicetonele cu un număr mic de atomi de carbon sînt foarte volatile, autorii sintetizează *n*-nonil-β-dicetonele de Cu, Zn, Ni, Be și Al, care au o bună stabilitate; aplicate pe suport (celit) în proporție de 20%, s-a lucrat la 120°C fără o pierdere sensibilă în faza staționară.

S-au studiat volumele de reținere specifice $Vg$ ale diferiților compuși (alcani, hidrocarburi aromatice, cetone, alcooli) pe coloane în care faza staționară este complexul metalic, față de aceleași date obținute pe squalan (luată ca fază tipic nepolară). S-a obținut o dependență liniară, pantele ($R_f$-urile) avînd valori diferite pentru serii omologe.

Din valoarea pantei se obțin indicații cu privire la gradul de interacțiune între diverse clase de substanțe și complexul metalic.

**Tabela 1**

DIFERENȚELE Δ *G* ÎN Kcal PENTRU Me $(Ndc)_2$ ȘI SQUALAN LA 120°C

| | | Cu $(Ndc)_2$ | Ni $(Ndc)_2$ | Al $(Ndc)_2$ | Be $(Ndc)_2$ | Zn $(Ndc)_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Alcani | $C_7$ | +0,22 | +0,38 | +0,18 | +0,19 | +0,36 |
| Hidrocarburi aromatice | $C_6$ | —0,17 | +0,15 | —0,16 | —0,20 | +0,02 |
| Cetone | $C_5$ | —0,14 | +0,11 | —0,13 | —0,24 | —0,04 |
| Alcooli terțiari | $C_5$ | —0,17 | +0,15 | —0,05 | —0,17 | —0,18 |
| Alcooli secundari | $C_4$ | —0,28 | —0,42 | —0,27 | —0,35 | —0,43 |
| Alcooli primari | $C_4$ | —0,46 | —1,17 | —0,45 | —0,62 | —0,59 |

În tabela 1 se arată diferențele între entalpia liberă a soluțiilor de complecși metalici și squalan.

După cum se vede din tabelă, interacțiunea diferitelor serii omologe și complecșii metalici nu este mare pentru alcani, hidrocarburi aromatice și cetone.

Valorile mari măsurate pentru alcani se explică pe seama solubilității mari a acestor substanțe în squalan (care este un compus de natură similară).

Interacțiunea alcoolilor cu complecșii metalici este foarte mare și aceste faze pot fi considerate selective pentru determinarea substanțelor indicate. Acțiunea complexantă crește de la alcooli terțiari la cei primari. Valoarea mare a interacțiunii între complexul de Ni și alcoolii primari (—1,17 Kcal) s-ar putea datora unei schimbări în structura complexului de nichel.

**Complecși metalici cu ftalocianina**

Căutînd să se combine avantajele cromatografiei gaz-lichid și ale celei gaz-solid, Robert L. Pecsok și Eva M. Vary [7] folosesc ca fază staționară o dispersie fină de metalftalocianină în ulei de silicon. Tehnica s-a dovedit a fi reproductibilă și utilă atît în cromatografia de gaze (separarea unor compuși dificil de efectuat cu fazele staționare obișnuite), cît și la studierea complecșilor de Cu, Zn, Fe (II), Co, Ni, Al și Cr (III) cu ftalocianinele.

Alegerea acestor complecși pentru a fi folosiți în cromatografia de gaze nu este greu de explicat, dacă se ține seama de stabilitatea termică a metalftalocianinelor și de unele studii spectrofotometrice efectuate asupra acestora [8—10], care indică schimbări în spectrul mai multor metalftalocianine în prezența unor molecule donoare de electroni.

S-au folosit complecșii fin divizați (0,04 mm), iar raportul în greutate de complex metalic-ulei de silicon D. C. 200 este de 1:5.

Pentru calcularea coeficienților de repartiție s-a folosit relația (8):

$$K = \frac{3}{2} + \frac{(p^i/p^0)^2 - 1}{(p^i/p^0)^3 - 1} \times \frac{F_c \cdot t_r}{V_L}, \qquad (8)$$

în care:

$p^i$ este presiunea la intrarea în coloană;

$p^0$ — presiunea la ieșirea din coloană;

$F_c$ — debitul de gaz corectat la temperatura coloanei;

$t_r$ — timpul de reținere corectat pentru vîrful aerului;

$V_L$ — volumul fazei lichide.

Din reprezentarea log $K - 1/T$ s-a putut determina căldura de interacție ($\Delta H$) între componenți și complexul ftalocianinic; se presupune că $\Delta H$ obținut din coloana de ulei de silicon se referă la căldura de solvatare a componentului, pe cînd valorile $\Delta H$ obținute pe coloana de ulei de silicon + complex metalic se referă la suma căldurii de solvatare și căldurii de interacție.

Determinarea valorilor $R_f$ este importantă deoarece dă indicații asupra stabilității aductului format.

Suma valorilor $R_f$ pentru componenții studiați oferă un criteriu al reactivității metalftalocianinelor. Aceasta corespunde seriei: Fe > Ni > Co > Zn > Cu.

Din compararea valorilor $R_f$ rezultă că unii complecși metalici au afinitate față de liganzii care conțin azot, alții pentru cei care conțin oxigen. O însumare separată a $R_f$-urilor pentru liganzii care conțin oxigen și pentru cei care conțin azot arată că pentru Co și Cu afinitatea este aproximativ egală, în timp ce alte metale (complecși metalici) au afinități diferite.

Astfel, ordinea descreșterii activității pentru compușii ce conțin oxigen este: Fe > Ni > Co > Zn > Cu și pentru compușii ce conțin azot este: Fe > Co > > Ni > Zn > Cu.

Se presupune că seriile corespund descreșterilor în constantele de stabilitate [de exemplu, suma log $K_5$ + log $K_6$ dă pentru complecșii Co (II), Ni (II), Cu (II) cu $NH_3$, în soluție 2N $NH_4NO_3$, următoarea ordine a stabilității: Ni > Co > Cu, ceea ce corespunde cu datele obținute de autori]. Datele arătate constituie rezultatele studierii unui număr de 18 componenți.

**Utilizarea unor complecși metalici în cromatografia gaz-solid**

Folosirea unor adsorbanți ca silicagelul, alumina, sitele moleculare în cromatografia gaz-solid pentru separarea și analiza îndeosebi a gazelor permanente este cunoscută.

Acești adsorbanți nu pot fi utilizați pentru separarea unor compuși mai mari din cauza adsorbției puternice și vîrfurilor nesimetrice ce se obțin cu acești compuși.

S-a arătat, totuși, că substanțele cu suprafață specifică (în jur de 1—10 $m^2/g$) pot fi utilizate ca adsorbanți pentru cromatografia de gaze, cu condiția să se injecteze o cantitate foarte mică de probă [11—13].

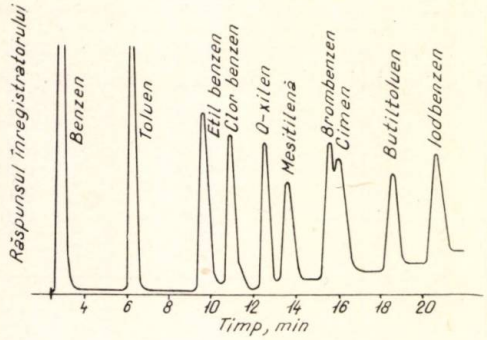



Fig. 1. Separarea unor hidrocarburi aromatice pe o coloană cu $Cu(Fen)SO_4H_2O$. Lungimea coloanei—183 cm; mărimea probei — 1 μg; gaz purtător — azot; debitul — 25 ml/min; temperatură programată 60–140°C(4°C/min).

Injectarea unei cantităţi mici de probă (pentru a ne situa în porţiunea liniară a izotermei de adsorbţie) necesită un detector de mare sensibilitate.

Este interesant de privit din acest punct de vedere utilizarea complecşilor Cu (II) cu 1,10-fenantrolina (Fen) şi 2,2′-dipiridilul (Dipy) ca adsorbanţi în cromatografia de gaze [14].

Astfel de adsorbanţi separă o mare varietate de compuşi organici, inclusiv compuşi polari ca cetone şi alcooli, separările fiind comparabile cu acelea obţinute în cazul utilizării fazelor lichide şi în unele cazuri superioare acestora.

O coloană cu $Cu(Fen)_2$ $(NO_3)_2$ avînd o lungime de 84 cm, condiţionată la 150°C, dă o bună separare a hidrocarburilor alifatice şi aromatice, alcoolilor, esterilor, eterilor şi cetonelor.

La temperaturi ale coloanei de 160°C, compuşii ce fierb între 250 şi 300°C au fost eluaţi pînă în 6 min.

Lucrînd în regim programat de temperaură, se arată posibilitatea separării unor compuşi alchilaţi şi halogenaţi derivaţi aromatici ai unor cetone, eteri şi alcooli.

S-au studiat, de asemenea, compuşii $Cu(Fen)$ $SO_4H_2O$; $Cu(Fen)$ $Cl_2$, $Cu(Dipy)$ $(NO_3)_2$ ca adsorbanţi în cromatografia de gaze.

Separarea unor compuşi aromatici pe o coloană cu $Cu(Fen)SO_4H_2O$ este prezentată în figura 1.

Datele experimentale arată că reţinerea pentru compuşii aromatici alchilaţi şi compuşii oxigenaţi descreşte în ordinea $Cu(Fen)Cl_2$, $Cu(Fen)SO_4H_2O$, $Cu(Fen)_2$ $(NO_3)_2$, $Cu(Dipy)$ $(NO_3)_2$.

Coloanele de $Cu(Fen)SO_4H_2O$ şi $Cu(Py)SO_4$ reţin hidrocarburile alifatice mai puternic decît alte hidrocarburi.

Prezenţa ionului sulfat afectează, de asemenea, reţinerea compuşilor aromatici alchilaţi şi halogenaţi, deoarece faptul că clorbenzenul este mai puternic reţinut decît compuşii aromatici alchilaţi nu poate fi explicat prin interacţiunea între ionul de Cu (II) şi electronii π ai inelului aromatic.

Trebuie arătat, totuşi, că prezenţa ionului sulfat poate influenţa distribuţia sarcinii în sfera de coordinaţie a cationului şi geometria cristalului.

Astfel, efectul ionului sulfat se pierde în cazul compuşilor saturaţi coordinativ $Cu(Py)_4SO_4$, dar este foarte pronunţat pentru $Cu(Py)SO_4$ şi $Cu(Fen)SO_4H_2O$.

În acest fel, reţinerea compuşilor oxigenaţi apare ca un rezultat al interacţiunii ionilor de Cu (II) cu electronii liberi ai oxigenului.

Complexul de cupru cu chinolina de forma $Cu(Chin)_2$ $(NO_3)_2$, depus în proporţie de 10% pe cromosorb W [15], s-a dovedit a fi o fază staţionară utilă pentru separarea izomerilor alcoolului butilic, a heptanului de 2,2,4-trimetilpentan, a octenelor izomere, a hidrocarburilor alifatice şi aromatice, precum şi a unor cetone, esteri şi eteri (fig. 2 şi 3).

În general, în cazul utilizării acestor coloane mărimea probei influenţează asupra timpului de reţinere (timpul de reţinere scade cu mărimea probei).

Această comportare se explică prin capacitatea mică a coloanei.

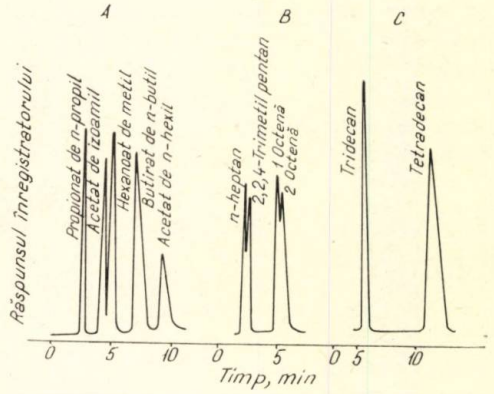



Fig. 2. Cromatogramele unor esteri şi hidrocarburi pe o coloană de 10% $Cu(Chin)_2$ $(NO_3)_2$ pe chromosorb W 80—90 mesh. Lungimea coloanei = 180 cm; mărimea probei —0,3 μg; gaz purtător — He; debitul —20 ml/min: temperatura (*A*) 68°C; (*B*) 29°C; (*C*) 108°C.

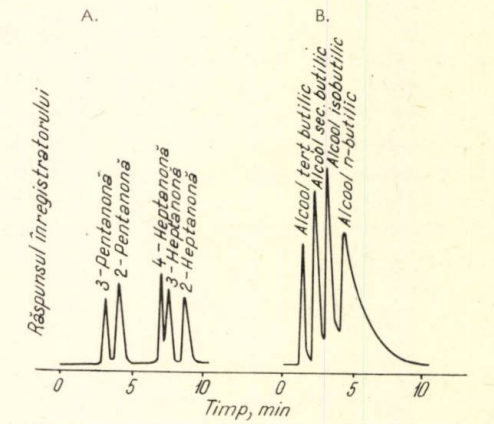



Fig. 3. Cromatogramele unor cetone şi alcooli pe o coloană de 10% $Cu(Chin)_2$ $(NO_3)_2$ pe chromosorb W 80—90 mesh. Lungimea coloanei—180 cm; mărimea probei—0,3 μg; gaz purtător—He; debitul—20 ml/min: (*A*) temperatua programată 30 —80°C (3°C/min); (*B*) izoterm 40°C.

## Concluzii

În concluzie, se poate spune că utilizarea complecşilor metalici ca faze lichide sau adsorbanţi în cromatografia de gaze constituie un domeniu larg şi interesant de investigaţie datorită posibilităţii existenţei unor interacţiuni specifice între complexul metalic şi diferiţii componenţi, ceea ce duce la o mai bună separare a acestora, precum şi datorită posibilităţii obţinerii unor date cu privire la structura acestor complecşi.


**Bibliografie**

1. Pierotti, G. J., Deal, C. H. şi Porter, P. E. În: J. Am. Chem. Soc., **72**, 1956, p. 2 989.
2. Cartoni, G. B., Lowrie, R. S., Philips, C.S.G. şi Venanzi, L. M. În: Gazovaia hromatografia, Trudî III, Mejdunarodnovo simpoziuma po gazovoi hromatografii v Edimburghe, Moskva, 1964, p. 362-376.
3. Littlewood, A. B., Philips, C. S., Poici D. T. În: J. Chem. Soc. 1955, p. 1 480.
4. Barber, D. W., Philips, C. S., Tusa, G. F,. Verdin, A. În: J. Chem. Soc., 1959, p. 18.
5. Sarconi, L., Lombardo, G., Pastelli, P. În: J. Chem. Soc., 1958, p. 853.
6. Cartoni, G. P., Liberti, A., Palombari, R. În: J. Chromatogr., **20**, nr. 2, noiemb. 1965, p. 278–283.
7. Robert, L. Pecsok şi Eva M. Vary. În: Anal. Chem., **39**, nr. 3, 1967, p. 289.
8. Langenback, W., Schubert, H., şi Giesemann, H. În: Ann. Chem., **68**, 1954, p. 585.
9. Terenin, A. N. şi Sidorov, A. Spectrochim. În: Acta Suppl., 1957, p. 573.
10. Eldvidge, J. A. şi Lever, A. B. În: J. Chem. Soc., 1961, p. 1 257.
11. Altenau, A. G. şi Rogers, L. B. În: Anal. Chem. **36**, 1964, p. 1 726.
12. Altenau, A. G. şi Rogers, L. B. În: Anal. Chem., **34**, 1962, p. 1 193.
13. Altenau, A. G. şi Rogers, L. B. În: Anal. Chem., **35**, 1963, p. 915.
14. Altenau, A. G. şi Rogers, L. B. În: Anal. Chem. **37**, 1965, p. 1 432.
15. Altenau, A. G. şi Merrit, C. În: J. Gas. Chromatogr., ian. 1967, p. 30–35.


# SCURTE COMUNICĂRI


P. Albulescu şi G. Andreescu:


**Aparat pentru determinarea capacităţii de sorbţie şi desorbţie pe substanţe solide** *

Procesele tehnologice moderne necesită substanţe de mare puritate, ceea ce a impus dezvoltarea producţiei de agenţi de adsorbţie solizi necesari purificărilor înaintate. S-a dezvoltat astfel producţia de silicagel, alumine active, cărbune activ şi, în ultimul timp, sitele moleculare naturale şi sintetice.

În procesul de producţie şi utilizare a acestor agenţi adsorbanţi este necesar să se determine, în studii intermediare sau în final, capacitatea de sorbţie a agenţilor obţinuţi.

Stadiul actual de dezvoltare a teoriei adsorbţiei nu permite să se calculeze din mărimile fizico-structurale ale dizolvantului, capacitatea lui de adsorbţie. De asemenea, nu s-au stabilit relaţii teoretice între capacitatea de sorbţie statică şi dinamică a diverşilor adsorbanţi solizi. Încercări pentru determinarea capacităţilor statice de sorbţie au fost făcute anterior prin metode gravimetrice. Pentru determinarea capacităţilor dinamice de sorbţie s-au încercat unele instalaţii care foloseau ca principiu dozarea cantităţii de substanţă adsorbită prin două determinări de concentraţie a acestor substanţe întim fluid ce nu era adsorbit. Determinările erau făcute înainte şi după stratul de solid adsorbant şi se socotea adsorbţia terminată cînd dispărea diferenţa de concentraţie între cele două puncte considerate. Metoda dă valori destul de apropiate de valoarea capacităţii de sorbţie, dar prezintă următoarele dezavantaje:

— nu permite determinarea vitezei de sorbţie;

— necesită analize multe sau montarea unui analizator continuu pe flux, care însă în unele cazuri, cum ar fi sorbţia *n*-parafinelor pe site moleculare, este foarte greu de realizat;

— nu permite decalarea precisă a punctului de saturare.

Încercări de continuarea acestei metode cu o metodă gravimetrică, înţelegînd prin aceasta cîntărirea dizolvantului la intervale mici de timp, nu s-au putut extinde datorită dificultăţilor experimentale.

Mac Bain, pentru studiul capacităţii statice de sorbţie, propune cunoscuta balanţă cu spirală de cuarţ a cărei aplicaţie dă satisfacţie.

Folosirea ei în toate domeniile însă nu poate fi extinsă, deoarece:

— nu permite determinarea capacităţii de sorbţie;

— la materialele granulate nu permite analizarea unei probe medii în condiţii similare cu funcţionarea în instalaţii a dizolvantului;

— pentru produse cu structură heterogenă care cer pentru analiză cantităţi mai mari, este de neutilizat;

— citirea rezultatelor duce la erori accidentale.

Deoarece în fabricarea şi utilizarea dizolvanţilor şi în special a sitelor moleculare granulate, este nevoie să se cunoască capacitatea dinamică de sorbţie, precum şi caracterizarea unei probe medii chiar sub formă granulată a fost necesar să se conceapă un aparat care să înlăture deficienţele arătate.

Balanţa concepută şi realizată de autori este compusă din două părţi distincte:

*a)* balanţa propriu — zisă şi

*b)* dispozitivul de măsură şi compensare.

*a.* Balanţa propriu-zisă constă într-o balanţă cu braţe egale montată într-un dispozitiv care permite lucrul în atmosferă controlată (fig. 1). Pe unul din braţele balanţei se află recipientul pentru proba de analiză care are forma unui tub cilindric cu o capacitate de 100 $cm^3$. Închiderile hidraulice *A* şi *B* nu permit circulaţia fluidului care se soarbe numai prin patul de sită.

Greutatea recipientului şi sitei moleculare este compensată printr-un egal de

* Lucrare prezentată în cadrul consfătuirii pe ţară a chimiştilor analişti „Automatizarea în chimia analitică" Piatra-Neamţ, 1968.

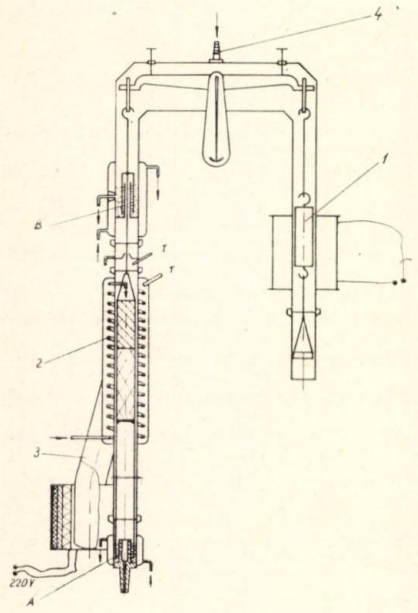



Fig. 1. Balanţa pentru determinarea capacităţilor de sorbţie.

fier moale *(1)* şi prin greutăţi adiţionale. Agentul de sorbţie este alimentat prin preîncălzitorul *(2)* sub formă de serpentină, iar evacuarea produselor nesorbite se face pe la partea inferioară.

Temperatura de lucru poate fi reglată prin variaţia agentului de încălzire din fierbătorul *(3)* şi prin lucru la diverse presiuni în manta.

Presiunea din balanţă poate fi menţinută constantă prin unul din ştuţurile de egalizare a presiunii prevăzute.

*b.* Dispozitivul de măsurare şi compensare se compune dintr-un traductor mecano-electric, o sursă de tensiune, un amplificator de curent continuu şi o bobină condensatoare (fig. 2).

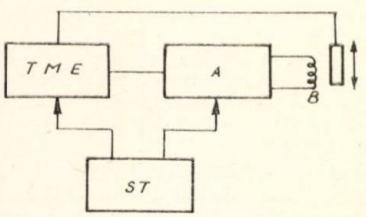



Fig. 2: TME — traductor mecano-electric; A — amplificator: ST — sursă de tensiune: B — bobină compensatoare.

Traductorul mecano-electric are ca element sensibil o fotodiodă care este luminată de o sursă puternică atîta timp cît balanţa se găseşte în echilibru. În momentul în care apare un dezechilibru între bec şi fotodiodă se interpune un ecran opac ataşat de acul indicator al balanţei. Fotodioda ne mai fiind luminată se anclanşează cu un releu electromagnetic care închide circuitul unui motor electric. Motorul electric la rîndul său antrenează cursorul unui reocord. Acest reocord este alimentat de la o sursă de tensiune stabilizată pentru a înlătura eventualele variaţii ale tensiunii din reţea (fig. 3).

Între cursorul reocordului şi unul din capetele sale este culeasă deci o tensiune crescătoare proporţional cu durata de acţionare a motorului şi deci proporţională cu dezechilibrul balanţei.

Această tensiune este amplificată pentru a furniza un curent suficient de mare bobinei de compensare care reprezintă tocmai sarcina amplificatorului de curent continuu.

În interiorul acestei bobine se află un miez magnetic atîrnat de unul din reţelele balanţei, acest miez va fi atras proporţional cu curentul care trece prin bobină.

În momentul în care tensiunea dată de reocord şi implicit curentul prin bobină a crescut atingînd o valoare la care este restabilit echilibrul balanţei, fotodioda este din nou luminată, releul declanşează, motorul se opreşte, iar curentul din bobină nu mai creşte.

Prin urmare, ori de cîte ori apare un dezechilibru curentul prin bobină creşte restabilind imediat echilibrul şi astfel balanţa lucrează practic întotdeauna la echilibru.

În serie cu bobina este montată o rezistenţă mică de pe care este culeasă o tensiune de cîţiva mV înregistrată la un potenţiometru electronic.

Indicaţia potenţiometrului va fi astfel proporţională cu curentul ce trece prin bobină şi implicit cu variaţia de greutate din celălalt braţ al balanţei.

Modul de funcţionare al balanţei este următorul:

Din sorbentul a cărei capacitate de sorbţie se determină, se prelevă o probă medie de 50—100 g, care se introduce în recipientul cilindric. Se etanşează balanţa şi se ridică temperatura în mantaua din jurul recipientului pînă la 400°C. Simultan cu încălzirea se scade presiunea pînă la $10^{-2}$ mm Hg şi se menţin aceşti parametri constanţi un timp, care este suficient pentru a se desorbi eventualele urme de umiditate absorbite pe proba de sorbent. Această operaţie este necesară pentru a se căpăta certitudinea că se lucrează cu un agent de sorbţie activat.

După terminarea activării se aduce balanţa la poziţia „echilibrată" şi se coboară parametrii de lucru, temperatura şi presiunea, la valorile dorite pentru experimentare şi se admite agentul ce trebuie sorbit la debitele şi presiunile dorite.

Pe măsură ce se absoarbe o cantitate de substanţă pe agentul de sorbţie, greutatea variază, balanţa se dezechilibrează dar este compensată automat. Valoarea cantităţi de substanţă adsorbită este înregistrată automat pe diagrama potenţiometrului.

Sfîrşitul sorbţiei este indicat de stabilirea tensiunii la potenţiometru.

Sorbţia realizată pe pereţii balanţei şi devierea provocată de energia cinetică a agentului vehiculat, se determină a priorii constituind constanta aparatului.

Cu ajutorul balanţei prezentate se pot executa următoarele lucrări:

— determinarea capacităţii de sorbţie statice lucrîndu-se la temperaturi, presiuni şi cu cantităţi de sorbent diferite;

— determinarea capacităţilor dinamice de sorbţie lucrîndu-se la parametrii variabili (temperatură, presiune, debit);

— determinarea cineticii de sorbţie a solventului pentru agentul de sorbţie utilizat.

Automatizarea determinării permite:

— obţinerea unor date cu o eroare de maximum 0,5% ;

— evitarea erorilor accidentale şi subiective;

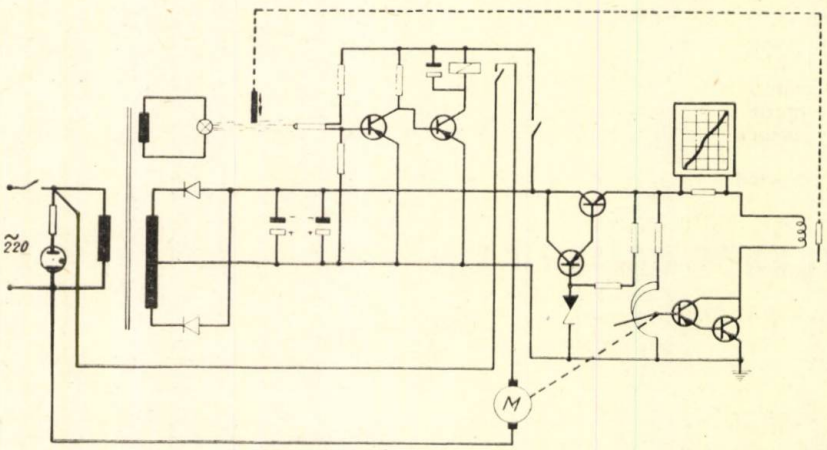



Fig. 3. Schema electronică a balanţei.

— determinarea continuă a curbelor de sorbţie;

— eliminarea erorilor la construcţia prin puncte;

— economisirea muncii calificate la operarea balanţei, aceasta putînd fi operată cu personal de mică calificare.

Domeniul de variaţie a parametrilor de lucru este foarte mare. Astfel temperatura de sorbţie sau de desorbţie poate varia de la 20 la 400°C, presiunea $10^{-2}$ mkg — 5 ate.

Agentul de desorbţie poate fi ales dintr-o gamă largă de agenţi a căror puncte de fierbere pot fi ridicate pînă la 300°C.

Aparatura prezentată oferă posibilitatea de determinare a comportării sorbenţilor atît la sorbţie cît şi la desorbţie.

Trecerea de la un mod de lucru la celălalt se realizează simplu prin schimbarea poziţiei bobinei compensatoare faţă de miezul moale legat de braţul balanţei.

Studiul de sorbţie poate fi făcut atît static cît şi dinamic folosind diverşi agenţi de desorbţie.

Se consideră că folosirea balanţei realizate va permite detalierea studiilor de sorbţie pe agenţi solizi.

# Am reținut pentru dumneavoastră...

**Purificarea fenolului prin topire fracționată**, constituie o nouă metodă pusă la punct de cercetătorii Institutului de tehnologie chimică din Praga. Este cunoscut faptul că în ultimii ani obținerea fenolului prin intermediul peroxidului de cumen a luat o mare extindere cu toate dificultățile întîmpinate în plasarea acetonei care rezultă în paralel. Existența acestui procedeu de peste 15 ani a permis punerea lui la punct atît din punct de vedere tehnic, cît și economic, procedeul fiind actualmente competitiv în comparație cu toate celelalte procedee utilizate. În acest procedeu însă apar în fenol o serie de impurități care nu pot fi eliminate complet prin distilare, ca: oxidul de mesitil, acetofenona, hidroxiacetona, diacetilul, forona, dimetilfenilcarbinolul și β-metilstirenul. Pentru eliminarea acestor impurități care limitează utilizarea fenolului obținut prin intermediul hidroperoxidului de cumen, s-a elaborat o serie de metode de purificare, ca spălarea cu acid sulfuric și altele, care nu sînt considerate a fi pe deplin satisfăcătoare.

Cercetătorii cehi au elaborat o nouă metodă de purificare, care prezintă următoarele avantaje:

— metoda este ușor controlabilă prin variații de temperatură;

— metoda nu necesită consum suplimentar de produse chimice;

— impuritățile sînt eliminate ca atare;

— procedeul de purificare este continuu și automat;

— pierderile de fenol prin purificare nu depășesc 0,1%;

— cheltuielile de producție sînt reduse, ele fiind limitate numai la un consum suplimentar de utilități.

Instalația de purificare conține trei grupe de cristalizoare fiecare grupă conținînd cîte nouă cristalizoare.

Fenolul brut este introdus în prima grupă de cristalizoare în care se separă o fracțiune purificată și impuritățile în stare brută. Fracțiunea purificată este trimisă la a doua grupă de cristalizoare în care are loc o a doua cristalizare fracționată. Din aceasta rezultă fenolul purificat și mici cantități de impurități care sînt reintroduse în prima grupă de cristalizoare. Grupa a treia de cristalizoare primește impuritățile brute de la prima grupă de cristalizoare și le separă într-o fracțiune concentrată de impurități și fenol brut care este recirculat la prima grupă de cristalizoare.

Numărul de cristalizoare după fiecare grupă, și anume nouă, este astfel ales încît întregul ciclu de alimentare, cristalizare, separare, evacuare, care durează 18 ore, să poată fi asigurat continuu. Întreaga instalație conținînd 27 de cristalizoare repartizate în trei grupe este comandată de un programator, care controlează în mod continuu ciclul fiecărui cristalizor și comandă funcționarea acestuia.

Prin procedeul descris cetonele existente ca impurități în fenol și exprimate în oxid de mesitil sînt reduse de la 2 000 la 50 p.p.m. Conținutul în alte impurități al fenolului astfel purificat nu depășește 200 p.p.m., iar punctul de solidificare este de minimum 40,7°C.

Costul unei instalații de purificarea fenolului prin metoda descrisă pentru o capacitate de 40 000 t/an este apreciat în condițiile prețurilor din țările din vestul Europei la 750 000 dolari. Consumul de utilități și manoperă aferent acestei purificări este următorul:

| | |
|---|---|
| — energie electrică | 35 kWh/t; |
| — abur de 6 at | 450 kg/t; |
| — apă de răcire | 20 m³/t. |

În prețurile practicate în țările din vestul Europei și anume de 0,01 dolari/kWh, 0,002 dolari/kg de abur și 0,01 dolari/m³ apă de răcire, precum și 5% din valoarea investiției drept cheltuieli anuale privind manopera și supravegherea și 15% din valoarea investiției drept amortizări anuale și dobînzi, rezultă că la o instalație cu o capacitate de producție de 40 000 t/an, costul purificării ajunge la 5,23 dolari/t.

Trustul Chemopetrol din Praga, care se ocupă cu industrializarea acestui procedeu, apreciază că pentru o instalație de fenol de 15 000 t/an, sînt necesare numai două grupe de cristalizoare din cele descrise.

Este de menționat că procedeul elaborat de Institutul de tehnologie chimică din Praga a fost experimentat la nivel pilot în colaborare cu o firmă franceză, care s-a ocupat de automatizarea procedeului. În prezent acest procedeu este în curs de aplicare în mai multe țări.

**Anhidrida maleică** a devenit în ultimii ani un produs din ce în ce mai solicitat ca urmare a creșterii producției de rășini poliesterice, de rășini alchidice, de acid fumaric și de insecticide, care constituie principalii săi consumatori. Cele două procedee principale de obținere a anhidridei maleice se bazează pe oxidarea catalitică cu aer a butenelor sau benzenului. În oxidarea benzenului, procedeul pus la punct de către „Scientific Design" este aplicat pînă în prezent în 23 de instalații. Din datele colectate din exploatarea acestora rezultă că, capacitatea minimă economică a unei linii de anhidridă maleică, a crescut de la 2 000 t/an în anul 1959, la circa 5 000 t/an în anul 1962 pentru a atinge aproximativ 9 000 t/an în anul 1968. Conform previziunilor făcute de către „Scientific Design", în anul 1970 instalațiile uzuale vor dispune de capacități variind între 15 000 și 20 000 t/an. Interesante sînt estimările făcute de aceleași surse cu privire la efortul de investiții ale noilor instalații. Dacă se consideră egală cu 100 costul investiției unei instalații cu o capacitate de producție de 10 000 t/an, costul unei instalații de 5 000 t/an revine la 72, ceea ce face ca investiția specifică, pe tona de anhidridă maleică, să crească cu 40%.

În aceleași ipoteze, o instalație cu o capacitate de producție de 20 000 t/an ar costa 145, fapt care ar reduce investiția specifică pe tonă cu 38% față de cea realizată la o instalație de 10 000 t/an și respectiv, cu 50% față de cea realizată la o instalație cu o capacitate de producție de 5 000 t/an.

Din analizele efectuate, influența capacității de producție a instalației asupra prețului de cost al anhidridei maleice rezultate poate fi următoarea:

— Dacă prețul de cost al tonei de anhidridă maleică într-o instalație cu o capacitate de producție de 10 000 t/an se ia egal cu unitatea, tona de anhidridă maleică obținută într-o instalație de 5 000 t/an costă 1,32, iar cea obținută într-o instalație cu o capacitate de producție de 20 000 t/an costă 0,82. Din analiza acestor cifre rezultă că prețul de cost al unei tone de anhidridă maleică rezultată dintr-o instalație cu o capacitate de producție de 20 000 t/an reprezintă 0,62 din prețul de cost al aceluiași produs realizat într-o instalație de 5 000 t/an.

La o influență atît de puternică a mărimii instalației asupra prețului de cost, se naște în mod inerent întrebarea cum poate fi influențat în continuare prețul de cost de creșterea capacității de producție și care sînt factorii care limitează capacitatea de producție a unei linii tehnologice la un anumit nivel. O analiză a utilajelor-cheie efectuată de aceeași firmă duce la concluzia că compresoarele de aer, coloanele de recuperare și purificarea produsului și alte utilaje anexe, pot fi construite pentru capacități de producție mult mai mari. Singurul utilaj care limitează — din punctul de vedere al capacității maxime a unei linii de producție a fost pînă nu de mult reactorul pentru care „Scientific Design" afirmă că a reușit să construiască un nou tip a cărui soluții constructive permit realizarea unor capacități de producție mult mai mari decît cele folosite pînă în prezent.

**Progresele realizate în ultimul an în industria de îngrăşăminte** au constituit obiectul unei conferinţe internaţionale ţinută în luna septembrie la Bruxelles. Cu acest prilej s-au prezentat o serie de realizări din care se desprind următoarele:

În producţia de acid fosforic pentru industria de îngrăşăminte se constată că acesta se obţine aproape integral prin atacul rocilor fosfatice cu acid sulfuric. În structura preţului de cost al acidului fosforic cu 54% $P_2O_5$, costul rocilor fosfatice reprezintă circa 35% din costul total. Recuperarea $P_2O_5$ din roci decurge în general cu un randament de peste 98%.

Societatea Prayon a prezentat un procedeu de recristalizare a ghipsului la semihidrat care permite valorificarea $P_2O_5$ din rocile fosfatice cu un randament de peste 99%. Paralel, acest procedeu permite obţinerea directă a unui acid fosforic cu 35—38% $P_2O_5$ faţă de 32% $P_2O_5$ cît se obţine în mod obişnuit. Procedeul Prayon poate fi aplicat şi la instalaţiile de acid fosforic existente prin modificarea cuvelor de reacţie, situaţie în care capacitatea instalaţiilor poate fi mărită cu pînă la 50%. De asemenea, se reduc cheltuielile legate de concentrarea acidului fosforic, acest procedeu permiţînd în anumite condiţii obţinerea directă a unui acid fosforic cu 50% $P_2O_5$, însă cu randamente de recuperare a $P_2O_5$ din rocă, mai reduse.

Societatea Fisons a prezentat un procedeu de obţinere a acidului fosforic printr-un multireactor în care are loc şi o recirculare a cristalelor de semihidrat. Procedeul este experimentat la nivelul unei instalaţii de 12 000 t/an $P_2O_5$ la care nu s-au observat procese de coroziune sau eroziune deosebite.

În domeniul concentrării acidului fosforic rezultat pe cale umedă, societatea Montecatini-Edison a prezentat un nou tip de evaporator, care funcţionează cu ajutorul gazelor arse. Acest evaporator are forma unei coloane verticale pe la baza căreia sînt introduse gazele fierbinţi. Soluţia de acid fosforic destinată concentrării este introdusă lateral şi pulverizată fin în curentul de gaze. Procesul de evaporare decurge de-a lungul coloanei în strat fluidizat, în mod continuu, gazele de ardere fiind evacuate pe la partea superioară împreună cu vaporii de apă şi picăturile de acid fosforic. Acestea din urmă sînt separate într-un ciclon. Prin legarea în serie a două astfel de evaporatoare este posibilă obţinerea unor acizi superfosforici conţinînd 68—72% $P_2O_5$.

Costurile de investiţie pentru un astfel de concentrator sînt estimate la jumătate în comparaţie cu o instalaţie de evaporare obişnuită, iar costurile de exploatare sînt de asemenea, reduse. Acest procedeu de evaporare este aplicat la o instalaţie industrială cu o capacitate de producţie de 230 000 t/an $P_2O_5$, care concentrează acidul fosforic de la 30 la 47% $P_2O_5$.

Din tabela 1 rezultă avantajele prezentate de Montecatini în comparaţie cu alte procedee.

O altă serie de progrese s-au realizat pe linia valorificării sulfatului de calciu rezultat ca deşeu. În acest sens este de menţionat metoda pusă la punct de societatea Giulini care a realizat o instalaţie de flotaţie şi recristalizare a sulfatului de calciu sub formă de semihidrat din orice formă şi cu oricîte impurităţi, realizînd cu ajutorul acesteia un sulfat de calciu semihidrat, care din punct de vedere calitativ şi al preţului de cost este competitiv cu produsul natural.

Costurile de investiţii pentru o astfel de instalaţie cu o capacitate de producţie de 150 t/zi sînt estimate la 2,2 mil. mărci, iar preţul de cost al tonei de ipsos, astfel recuperată este de circa 20 mărci/t.

O altă cale de valorificare a sulfatului de calciu rezultat ca deşeu la fabricarea acidului fosforic o constituie trecerea lui în sulfat de amoniu cu ajutorul amoniacului şi a bioxidului de carbon, conform unui procedeu prezentat de Osterreichische Stickstoffwerke. Acest procedeu se poate aplica şi la ghipsul natural.

În industria amoniacului, s-au remarcat unele progrese în domeniul construcţiei rezervoarelor de depozitare pentru amoniacul lichefiat. Capacitatea uzuală a unui astfel de rezervor este de 15 000—18 000 t, iar costul unui rezervor cu tot echipamentul anex de răcire este apreciat la circa un milion de dolari. Cheltuielile anuale de întreţinere şi exploatare sînt estimate la 19 200 dolari.

O problemă ce a stîrnit un viu interes în cadrul acestei conferinţe a fost aceea a capacităţilor de producţie optimă pentru unele instalaţii. Dintr-un referat prezentat de societatea Perfosfati Cerca rezultă că pentru o instalaţie de 33 000 t/an acid sulfuric costul investiţiei pentru secţia de oxidare a bioxidului de sulf la trioxid de sulf şi de absorbţia acestuia în apă este de sub jumătate în cazul folosirii metodei de oxidare cu oxizi de azot în comparaţie cu mefoda de contact. În cazul în care acidul sulfuric necesar nu este solicitat la concentraţii mai mari de 75% apare raţională, din punct de vedere economic, revenirea la vechiul procedeu de oxidare cu oxizi de azot în locul procedeului de contact.

De asemenea, o altă problemă viu discutată, o constituie nitrofosfaţii, la care progresele realizate de societatea Norsk-Hydro a permis acesteia să justifice eficienţa economică a procedeului prezentat. Investiţiile necesare pentru o instalaţie de nitrofosfaţi se apreciază de către acestea a fi comparabile cu cele pentru o instalaţie bazată pe obţinerea acidului fosforic prin atac cu acid sulfuric, cu condiţia includerii costului instalaţiei de acid sulfuric în această ultimă variantă. Ca cifră orientativă s-a indicat că o instalaţie de îngrăşăminte complexe, granulate de 600 000 t/an N:P:K 17:17:17, cu un conţinut de $P_2O_5$ solubil în apă de 85%, costă circa 10 mil. dolari, în această sumă fiind inclusă şi instalaţia de valorificare a azotatului de calciu.

Firma Hoechst-Uhde a prezentat o variantă proprie pentru obţinerea nitrofosfaţilor, ambele variante necesitînd o sursă ieftină de bioxid de carbon.

**Volumul investiţiilor în industria chimică britanică** marchează în ultimii doi ani o tendinţă de scădere, aşa cum rezultă dintr-un studiu amănunţit întocmit recent de revista Chemical Age. Numărul de instalaţii în curs de execuţie în primele trei trimestre ale anului 1968 este de 193, cu o valoare totală estimată la 575 524 000 lire, faţă de 242 de instalaţii, în valoare de 645 225 000 lire, în aceeaşi perioadă a anului 1967, respectiv 298 de instalaţii, în valoare de 697 924 000 lire, în primele trei trimestre ale anului 1966 şi faţă de 273 de instalaţii, în valoare de 680 510 000 lire, în aceeaşi perioadă a anului 1965.

Dintr-o analiză efectuată pe subramuri privind situaţia din ultimii doi ani, se desprind următoarele:

Numărul de instalaţii noi din industria petrochimică a scăzut de la 27, în anul 1967, la 24, în anul 1968, iar al celor din industria organică de bază a scăzut, în aceeaşi perioadă, de la 46 la 31.

În aceeaşi perioadă, numărul de instalaţii pentru fabricarea fibrelor sintetice a crescut de la 8 la 12, cel al instalaţiilor pentru obţinerea produselor anorganice de la 16 la 20, cel al instalaţiilor pentru fabricarea materialelor plastice şi a răşinilor sintetice de la 13 la 19 şi cel al instalaţiilor pentru obţinerea coloranţilor de la 3 la 5.

În anii 1966 şi 1967 s-a realizat acelaşi număr de instalaţii în industria îngrăşămintelor (5 instalaţii); în industria cauciu-

**Tabela 1**

| Tipul instalaţiei | Evaporator în 2 trepte Swenson | Evaporator în 2 trepte cu recuperarea căldurii de diluare a $H_2SO_4$ | Combustia submersă | Evaporator Montecatini-Edison |
|---|---|---|---|---|
| Costul comparativ al instalaţiei | 1 | 1,8 | 0,8—1 | 0,4 |
| Consum abur, kg/t $P_2O_5$ | 2 400 | 610 | 0 | 0 |
| Consum combustibil de 10 000 kcal/kg, kg | 0 | 0 | 125 | 100* |
| Consum energie electrică, kWh | 30 | 40 | 40—50 | 100** |
| Apă, $m^3$ | 80 | 40 | 2 | 40(?) |
| Randament $P_2O_5$, % | 99,5—99,7 | 99,5—99,7 | 98,5—99,2 | 99,7—99,9 |
| Recuperarea fluorului din acid, % | 0 | 0 | 0 | 80 |

* Inclusiv instalaţia de recuperare a fluorului.
** Numai instalaţia de concentrare a acidului fosforic.

culuí sintetic (5 instalaţii) şi în industria de medicamente (9 instalaţii).

Restrîngerea volumului de investiţii şi concentrarea acestuia pe un număr mai mic de instalaţii cu capacităţi mai mari a determinat în anul 1968 modificări în poziţia pe care au ocupat-o pînă în prezent marii contractori, respectiv furnizorii generali de instalaţii. Folosind drept criteriu volumul total de investiţii pentru fiecare instalaţie, şi nu valoarea furniturii contractate cu furnizorul general al instalaţiei, societatea Power Gas ocupă primul loc în anul 1968, urmînd a realiza 20 de instalaţii cu o investiţie totală estimată la 90 mil. lire. Societatea Badger, care în anul 1967 ocupa locul al nouălea după criteriul volumului total de investiţii pentru care este furnizor general, ocupă în anul 1968 locul al doilea, urmînd a realiza instalaţii în valoare de 55 mil. lire. Locul al treilea este ocupat de firma Lummus, care realizează instalaţii a căror valoare totală atinge 50 mil. lire, iar locul al patrulea este ocupat de firma Humphreys şi Glasgow, care realizează în anul 1968 instalaţii a căror valoare totală atinge 40 mil. lire. Firma Kellogg, care ocupa locul al treilea în anul 1967, a trecut, în anul 1968, pe locul al cincilea, instalaţiile ce urmează a fi livrate atingînd 36 mil. lire. Locul al şaselea este ocupat de firma John Brown, urmată apoi de firma Foster Wheeler.

Se remarcă faptul că în numărul de instalaţii şi în volumul de investiţii indicat nu sînt cuprinse decît instalaţiile din Anglia, restrîngerea activităţii acestor firme pe plan intern determinînd o extindere a activităţii de contractor în străinătate, unde majoritatea furnizorilor generali britanici au în curs de montare numeroase instalaţii.

**Un acid superfosforic de tip nou,** rezultat din întrepătrunderea celor două procedee, termic şi umed a fost menţionat recent în această rubrică. Publicarea în literatura de specialitate a unor noi detalii legate de acest nou tip de acid superfosforic permite autorului informarea în continuare în această problemă.

Este cunoscut faptul că apariţia acidului superfosforic a fost determinată de avantajele pe care acesta le prezintă în comparaţie cu acidul fosforic în ceea ce priveşte costul transportului şi al depozitării ca urmare a unui conţinut mai ridicat de $P_2O_5$. Acidul superfosforic obţinut pe cale umedă prezintă însă un dezavantaj major şi anume că este atît de vîscos la temperatura obişnuită încît trebuie încălzit la minimum 66°C pentru a putea fi vehiculat în condiţii satisfăcătoare. Această viscozitate foarte ridicată a acidului superfosforic obţinut pe cale umedă se datoreşte faptului că acesta este practic saturat cu impurităţi şi cu particule în suspensie. Spre deosebire de acesta, acidul superfosforic obţinut pe cale termică fiind practic lipsit de impurităţi are o viscozitate foarte redusă. Pe baza unor cercetări efectuate în S.U.A., a rezultat că prin adaosul unor cantităţi relativ reduse de acid superfosforic obţinut pe cale termică, acidului superfosforic obţinut pe cale umedă în amestecul rezultat, viscozitatea scade substanţial. Astfel, un acid superfosforic alcătuit din numai 10% acid provenit pe calé termică şi 90% acid provenit pe cale umedă, viscozitatea este de 31 000 centipoise faţă de 75 000 centipoise la un acid superfosforic umed de concentraţie echivalentă. La o înlocuire a conţinutului de $P_2O_5$ din acidul superfosforic umed cu 30% acid superfosforic termic, viscozitatea amestecului scade la 11 000 centipoise, adică de peste şapte ori. Noul produs rezultat prin îmbinarea celor două procedee este denumit acid superfosforic termo-umed, spre a se diferenţia de acizii superfosforici obţinuţi printr-unul dintre cele două procedee uzuale.

Prepararea acidului superfosforic termo-umed pe o cale cît mai economică, a constituit obiectul unor ample cercetări, care s-au finalizat printr-o soluţie foarte raţională. În acest sens trebuie menţionat că un acid superfosforic relativ uşor de manipulat conţine 30% din $P_2O_5$ total provenit pe cale termică şi restul de 70% din $P_2O_5$ total pe cale umedă. Pentru prepararea unui acid termo-umed în aceste proporţii, tehnologia elaborată este următoarea:

Cantitatea de fosfor elementar necesară este arsă la $P_2O_5$, iar gazele fierbinţi rezultate sînt absorbite într-o soluţie diluată de acid fosforic umed. În aceste condiţii $P_2O_5$ rezultat pe cale termică se hidratează simultan cu evaporarea apei din masa de reacţie, mărindu-se în acest fel concentraţia acesteia în $P_2O_5$. Gazele reziduale rămase din turnul de hidratare sînt trecute printr-un scruber, un ciclon şi un separator de picături, pentru recuperarea urmelor de acid fosforic antrenat şi apoi răcite şi introduse într-un nou scruber pentru recuperarea fluorului degajat la concentrarea acidului fosforic umed. Arzătorul de fosfor elementar şi conducta de transportul gazelor rezultate la coloana de hidratare sînt confecţionate din oţel inoxidabil.

Alegerea proporţiei optime dintre $P_2O_5$ termic şi cel umed este o problemă legată atît de costuri, cît şi de posibilitatea de aprovizionare cu materii prime. Din studiul efectuat rezultă, de exemplu, că pentru obţinerea unui acid superfosforic termo-umed de 72% $P_2O_5$ pornind de la un acid fosforic umed cu 30% $P_2O_5$ este necesară asigurarea unei proporţii de 50% din $P_2O_5$ total pe cale termică întrucît numai la această proporţie cantitatea de căldură degajată la arderea fosforului este suficientă pentru a concentra acidul fosforic umed la concentraţia finală fără vreun adaos suplimentar de căldură. La proporţiile indicate acidul superfosforic termo-umed rezultat are o viscozitate de numai 4 500 centipoise, adică numai 6% din viscozitatea unui acid superfosforic de concentraţie egală, preparat pe cale umedă.

Analiza economică elaborată duce la concluzia că în condiţiile S.U.A., de exemplu, dacă fabricarea acidului fosforic este amplasată pe o platformă comună cu o instalaţie de acid sulfuric necesar atacului umed, apare mai avantajoasă concentrarea acidului fosforic umed de la 30% $P_2O_5$ la 54% $P_2O_5$ cu ajutorul aburului rezidual provenit din instalaţia de acid sulfuric. În acest caz, acidul superfosforic termo-umed se poate realiza cu o viscozitate de 18 500 centipoise, respectiv cu o reducere a viscozităţii cu 75%, cu un consum de $P_2O_5$ termic de numai 30% din conţinutul total de $P_2O_5$ al acidului superfosforic termo-umed rezultat.

**Clorura de polivinil** ocupă şi în prezent, pe plan mondial, locul întîi printre produsele macromoleculare cu toată creşterea spectaculoasă a producţiei de poliolefine din ultimii ani. Producţia mondială de clorură de polivinil a crescut de la 45 000 t în anul 1945 la 520 000 t în anul 1955, respectiv 1,5 mil. t în anul 1960 pentru a atinge circa 4 mil. t în anul 1967. În anul 1970 producţia mondială de clorură de polivinil se prevede a atinge 5,5 mil. t, iar în anul 1975, 8 mil. t.

Această dinamică de creştere, rar întîlnită la alte produse, a fost determinată pe de o parte de posibilităţile de plasare a producţiei, iar pe de altă parte de reducerea preţului de cost, ca urmare a trecerii de pe acetilenă pe etilenă şi a realizării unui proces de polimerizare în masă.

În general, trebuie subliniat faptul că dinamica creşterii producţiei de clorură de polivinil a fost în mare măsură efectul aplicării practice a unor cercetări laborioase şi susţinute depuse de-a lungul ultimului deceniu. O trecere în revistă a rezultatelor acestei activităţi şi a problemelor în curs de rezolvare permit formarea unei imagini cu privire la evoluţia în perspectivă a clorurii de polivinil.

Polimerizarea în masă a clorurii de vinil pusă recent la punct pe scară industrială în Franţa, de către societatea Pechiney—Saint Gobain constă dintr-o polimerizare iniţială, ce se desfăşoară într-un reactor cu amestecător, în care procesul este condus pună la atingerea unei concentraţii de 10% polimer în masa de monomer, urmată de trecerea masei de reacţie într-o autoclavă rotativă orizontală, în care polimerizarea este continuată pînă la atingerea unei concentraţii de 80% polimer. Polimerul astfel obţinut este degazat pentru eliminarea monomerului nereacţionat, şi se prezintă sub forma unei pulberi cu porozitate ridicată ce poate fi foarte uşor plastifiată.

Faptul că acest procedeu necesită un consum foarte redus de utilităţi şi de manoperă, precum şi un efort de investiţii mai redus duce la o reducere a preţului de cost al clorurii de polivinil cu 6—8 dolari/t, în comparaţie cu procedeul de polimerizare în suspensie, la nivelul unei instalaţii de polimerizare cu o capacitate de producţie de 33 000 t/an.

În procesul de polimerizare stereospecifică a clorurii de vinil, progresele realizate pînă în prezent constituie abia un început. În comparaţie cu polimerizarea uzuală care duce la polimeri în care numai 60% din legături sînt sindiotactice, prin polimerizare la temperaturi mai joase se obţin peste 70% de legături sindiotactice.

Produsele obţinute pe această cale la —30°C, în Japonia şi Italia au găsit interesante utilizări la fabricarea fibrelor datorită rezistenţelor foarte mari ale acestora la tracţiune şi la solvenţi, precum şi a unei contracţii mai reduse la temperaturi ridicate, în comparaţie cu clorura de polivinil obţinută în condiţii obişnuite.

Se preconizează, de asemenea, utilizarea clorurii de polivinil sindiotactice la ambalarea alimentelor calde, ca urmare a

unei stabilităţi dimensionale ameliorate a acestui produs la temperaturi relativ ridicate.
În domeniul copolimerilor sînt de semnalat rezultatele interesante obţinute în ultimii ani la copolimerizarea clorurii de vinil cu olefinele şi în special cu propilena, care permite obţinerea unor butelii transparente şi cu o bună stabilitate termică, ce pot fi utilizate în industria alimentară. Pentru obţinerea unor copolimeri cu o stabilitate termică bună se folosesc drept comonomeri acidul acrilic, compuşii organici ai staniului sau sărurile de plumb ale acizilor nesaturaţi.
Tot pe linia îmbunătăţirii stabilităţii dimensionale sub influenţa căldurii se utilizează clorură de polivinil clorurată, a cărei rezistenţă la tracţiune creşte cu gradul de clorurare în timp ce rezistenţa la şoc scade. Acest ultim efect, negativ de altfel, poate fi practic anulat prin folosirea unui amestec de copolimeri etilenă-acetat de vinil. Clorura de polivinil clorurată, apărută în ultimii ani pe scară largă în Anglia, Japonia, S.U.A. şi R. F. a Germaniei, poate fi folosită la temperaturi cu 30°C superioare celei de utilizare a clorurii de polivinil obişnuită. Datorită rigidităţii şi rezistenţei sale superioare, clorura de polivinil clorurată a început să fie utilizată ca material de construcţie pentru utilajul chimic.
Pentru îmbunătăţirea rezistenţei la şoc, clorura de polivinil se amestecă cu alţi copolimeri, ca de exemplu, cu acrilonitril-butadienă-stiren (S.U.A.), sau cu copolimeri de etilenă-acetat de vinil (R. F. a Germaniei, Anglia, S.U.A.). Aceşti din urmă copolimeri, în amestec cu clorura de polivinil, imprimă acesteia paralel cu o îmbunătăţire a rezistenţei la şoc şi o îmbunătăţire a rezistenţei la îmbătrînire.
Polietilena clorurată în amestec cu clorura de polivinil imprimă acesteia o rezistenţă îmbunătăţită la lumină şi la intemperii, permiţînd astfel fabricarea de panouri exterioare din clorură de polivinil, folosite ca material de construcţie.
Pentru îmbunătăţirea condiţiilor de prelucrare la cald a clorurii de polivinil se pot folosi în proporţie de 5—10%. copolimeri de metacrilat de metil şi esteri ai acidului acrilic.

★ ★ ★

Creşterea consumului de îngrăşăminte, precum şi lipsa din ce în ce mai mare de sulf, a pus problema dezvoltării unor noi procedee de fabricaţie, care să folosească ca agent de acidulare, alt acid decît cel sulfuric. Unul dintre acestea este şi procedeul D S M (Dutch State Mines), industrializat de Power-Gas, care foloseşte la descompunerea rocii fosfatice acidul azotic, iar ca agent de îndepărtare a excesului de calciu, sulfatul de amoniu soluţie cu reciclarea ionului sulfat. În tabela ce urmează se prezintă comparativ preţul de cost al îngrăşămîntului obţinut după această metodă şi cel realizat pe calea obişnuită, de tip fosfaţi de amoniu, folosind rocă de Tunis cu 30% $P_2O_5$ şi 49,5% CaO. Capacitatea instalaţiei este de 525 000 t/an N P K (21—11,4—11,4) respectiv 60 000 t $P_2O_5$, iar solubilitatea în apă este de 95%.

| Materii prime şi produse intermediare | Nitrofosfaţi D.S.M., | | Fosfaţi de amoniu, | |
|---|---|---|---|---|
| | t/an | Diferenţa, $ | t/an | Diferenţa, $ |
| Rocă fosfatică cu 17 $/t | 208 000 | — | 213 000 | 85 000 |
| Clorură de potasiu | 100 000 | — | 100 000 | — |
| Sulf cu 37 $/t | — | — | 58 000 | 2 146 000 |
| Acid sulfuric | — | — | 174 000 | — |
| Acid fosforic ($P_2O_5$ 100%) | — | — | 61 000 | — |
| Amoniac 35 $/t | 142 000 | 3 500 | 142 000 | — |
| Acid azotic | 224 100 | — | 223 800 | — |
| Sulfat de amoniu soluţie | 234 000 | — | — | — |
| $CO_2$ (subprodus din industria de amoniac) | 79 000 | — | — | — |
| Gips recuperat la 7,5 $/t | 200 000 | 15 000 | — | — |
| Vapori la 1 $/t | 819 000 | 686 000 | 132 500 | — |
| Apă de răcire la 3 C 1000 gal. U.S. | $18 \times 10^9$ | 90 000 | $15 \times 10^9$ | — |
| Energie electrică 0,5 C/kWh | $25,5 \times 10^6$ | — | $36,5 \times 10^6$ | 55 000 |
| Economii anuale minime la preţul de cost $ | | | | 1 366 000 |
| Economii la preţul de cost /t $P_2O_5$ | | | | 22,60 |

★

În Republica Democrată Germană, a fost fabricat un nou insecticid organofosforic ce a înlocuit cu succes D.D.T.-ul. Noul produs, cu o toxicitate şi o remanenţă scăzută, cunoscut sub denumirea de Tribuphon este 0,0-dimetil, 2, 2, 2 tricolor-1 *n* butiriloxietilfosfat cu formula empirică $C_8H_{14}O_5Cl_3P$ şi cu greutatea moleculară de 387,6. Condiţionat, produsul conţine 5% substanţă activă. Greutatea specifică la 20°C este de 1,37, iar viscozitatea 39 cP. O caracteristică importantă a produsului este toxicitatea remanentă foarte scăzută, după 24 ore aceasta se descompune. Produsul s-a realizat industrial în cadrul complexului de la Karl-Marx-Stadt.

★

După trei ani de cercetări, firma Bayer a pus la punct sinteza industrială a *p*-fenilfenolului, un produs important la fabricarea răşinilor sintetice. În anul 1965 s-au produs 600 t, iar în anul 1968 a realizat o instalaţie de 50 t/lună. Ca materie primă se foloseşte difenilul, care după sulfonare şi substituirea grupei hidroxil de către grupa acid sulfonic, trece în *p*-fenilfenol cu puritate peste 99%.

★

Un procedeu economic pentru recuperarea $SO_2$-ului din gazele deşeu, este în curs de pilotare la Princenton — S.U.A. Acest procedeu este cunoscut sub numele de procesul Cheaper (P.C.R.). Acesta constă în reacţia bioxidului de sulf cu hidrogenul sulfurat la temperatura de 250—300°F, în prezenţa unui catalizator a cărui natură nu a fost publicată, cu formarea sulfului elementar şi a apei. O parte din sulful rezultat se arde cu gaz metan şi apă la temperatura ridicată în prezenţa unui catalizator pentru a se obţine hidrogen sulfurat şi bioxid de carbon, primul utilizat din nou în reacţia cu $SO_2$-ul din gazele reziduale. Noua metodă rezolvă în mod economic spinoasa problemă a poluării aerului.

★

Un nou procedeu pentru obţinerea cauciucului poliizoprenic pus la punct de firma E.N.I. este în stadiu de aplicare comercială. Noul elastomer are calităţi noi, permiţînd utilizarea lui în domenii în care pînă în prezent se folosea în exclusivitate cauciucul natural. Noul procedeu, care porneşte de la fracţiuni petroliere, utilizează pentru polimerizarea stereospecifică, o nouă clasă de catalizatori puşi la punct în laboratoarele societăţii. Pilotul experimental funcţionează în bune condiţii de mult timp.

★

Un contract de colaborare a fost semnat de curînd între Ungaria şi Germania de Vest, privind efectuarea de studii în comun referitoare la toxicitatea produselor chimice utilizate în agricultură. Obiectul principal va consta în a stabili diferenţa biologică dintre aşa numita metodă chimică şi cea obişnuită de cultivare a solului, precum şi efectul produselor chimice asupra plantelor şi ţesuturilor animalelor.

★

O nouă instalaţie de recuperare a sulfului din gazele naturale, este în construcţie în Iran la Bid Boland. Capacitatea nominală a acesteia este de 19 800 t/an şi urmează să intre în producţie la sfîrşitul anului 1969. Investiţiile se ridică la 500 000 $.

★

Necesarul de heliu în ultimii ani a crescut vertiginos în S.U.A. Astfel în anul 1967 s-au folosit 1,7 mil. l faţă de 175 000 l în anul 1962. Din cauza punctului său de lichefiere (—296°C) foarte apropiat de zero absolut (—273°C) acesta este folosit în cercetările criogenice. Consumatorul cel mai mare, atît sub formă lichidă cît şi ca gaz, îl constituie programul de cercetări spaţiale.

★

Preţul sulfului oferit de societatea Alberta a crescut

pentru a doua oară în anul 1968 de la 32 la 41 $ t. De asemenea, prețul sulfului transportat pe calea ferată în Canada a crescut de la 50 la 60 $ t.

★

La sfîrșitul anului 1968 urmează să intre în funcțiune în cadrul complexului de la Huelva-Spania, prima instalație din Europa pentru obținerea acidului fosforic pur, utilizînd procedeul I.M.I.-Israel, de purificare cu solvenți. Capacitatea noii fabrici este de 7 000 t $P_2O_5$/an urmînd a se extinde la 25 000 t. Ca materie primă se folosește acidul fosforic produs în cadrul aceluiași complex. De asemenea, în cadrul acestui mare gigant, urmează să intre în producție și o fabrică de tripolifosfat de sodiu cu o capacitate de 40 000 t/an.

★

Un contract privind construirea în cadrul complexului de la Arad-Israel a unei instalații de concentrare cu triplu efect a 165 000 t/an acid fosforic a fost semnat de curînd între Israel și A.P.V. Kestner. Costul estimat al instalației este de 750 000 £. Acidul fosforic se va produce după procedeul I.M.I. de atac cu HCl și extracție cu *n*-butanol. Pentru schimbătoarele de căldură se va folosi ca material de construcție grafitul impregnat, iar pentru restul instalației care vine în contact cu soluția corosivă masa plastică denumită Keebush. Darea în producție este prevăzută pentru anul 1969.

★

Pe baza experienței cîștigate în urma dării în funcțiune a fabricii de uree de la Langelsheim cu o capacitate de 330 t/zi, după procedeul Stamicarbon cu „stripare", s-a trecut la construirea unei fabrici mai mari în Olanda la Geleen, de 1 000 t/zi. Prin comparare cu o fabrică cu o capacitate identică, dar care lucrează după procedeul obișnuit, s-au stabilit o serie de avantaje certe, de exemplu: datorită reducerii presiunii de lucru, de la 200 la 130 atm și a reducerii lichidului recirculat, se reduc considerabil costurile utilităților. Consumul de apă de răcire scade cu 50%. Comparativ, balanța utilităților este următoarea:

| | Procedeul obișnuit | Procedeul cu „stripare" |
|---|---|---|
| Vapori necesari de 25 atm t/t de uree | — | 1,0 |
| Vapori necesari de 15 atm t/t de uree | 1,5 | — |
| Vapori produși de 3 atm. t/t de uree | — | 0,15 |
| Necesarul de energie electrică kWh/t | 145 | 125 |
| Apă de răcire (25°C) $m^3$/t de uree | 100 | 55 |

Calitatea produsului este foarte bună. El este uniform, nehigroscopic. Peste 90% din produs este format din granule cuprinse între 1 și 2,4 mm. Conținutul de biuret și apă ajunge la 0,3%.

★

Dezvoltarea consumului de petrol brut în Ungaria, va crește după cum urmează: de la 3 mil. t în anul 1967 la 4 mil. t în anul 1970; 6,5 mil. t în anul 1975 și 10 mil. t în anul 1980, importat aproape în întregime din U.R.S.S. Acest lucru a făcut necesar construirea unei noi conducte care va lega direct aceste două țări. Construcția va începe în anul 1970 urmînd a fi gata în anul 1973. Costul este estimat la 100 000 $.

★

Conform raportului întocmit de TVA, consumul mondial de îngrășăminte este prevăzut a se dubla în anul 1975 și tripla în anul 1980, față de cele 50 mil. t (N, $P_2O_5$, $K_2O$) cît s-au produs în prezent, ajungînd la circa 111,7 mil. t respectiv 135—170 mil. t.

★

Un nou procedeu privind recuperarea amoniacului din apele reziduale, a fost experimentat cu succes în S.U.A. Acesta constă în reținerea amoniacului cu ajutorul clinoptilolitului, un zeolit anorganic selectiv. Randamentul de recuperare este peste 99%, ceea ce asigură îndeplinirea condițiilor impuse de normele sanitare privind poluarea apelor, dat fiind acțiunea nocivă a acestuia asupra algelor. Instalațiile, care aplică această metodă, au fost deja construite în mai multe regiuni ale Statelor Unite.

★

Firma finlandeză Rikkihappo Oy din Helsinki este prima companie din lume care aplică procedeul HYS Dorr-Oliver de fabricare a acidului fosforic. O fabrică cu o capacitate de 240 t/zi $P_2O_5$ urmează să intre în curînd în funcțiune. Procedeul permite recuperarea a 98—98,5% $P_2O_5$ și obținerea unui acid cu 40—42% $P_2O_5$, direct, fără concentrare. Ca materii prime, noua uzină va utiliza apatita de Kola și acidul sulfuric 93%. Sulfatul de calciu este precipitat sub formă de semihidrat, fiind îndepărtat din acid ca atare. După aceea, prin recristalizare sulfatul de calciu se obține sub formă de gips foarte pur.

★

În Anglia a început construcția unei noi fabrici care va produce anual 67 000 t acrilonitril urmînd a ajunge la 90 000 t acrilonitril. Acesta va servi ca materie primă la obținerea fibrelor acrilice de tip Acrilan. Ca materie se va utiliza propilena și amoniacul. Darea în funcțiune este prevăzută pentru anul 1970.

★

Un procedeu de separare a amestecului de izomeri ai xilenului a fost pus la punct de firma Japan Gas Chemical (J G C). Avantajul principal al acestei metode constă în conținutul mare în paraxilen, obținut prin izomerizarea *m*-xilenului. Separarea și producerea compușilor aromatici $C_8$ se realizează pe o cale nouă și anume prin extracția cu un amestec de solvenți format din acid fluorhidric—trifluorură de bor. Solubilizarea practic completă a *m*-xilenului permite obținerea compușilor aromatici $C_8$ de o înaltă puritate. O a doua caracteristică a procesului o formează izomerizarea *m*-xilenului extras la para- și orto-xilen, folosind solventul drept catalizator, cu recircularea acestora în faza de separare.

★

În S.U.A., firma Hercules a pus în funcțiune în cadrul uzinei de la Hopewell o fabrică care va produce un nou polimer celulozic cunoscut sub denumirea de Klucel. Acesta este solubil în apă, precum și în solvenți polari inclusiv alcoolul. Noul polimer este un auxiliar al industriei alimentare și a primit viza necesară din partea F D A.

★

Specialiștii institutului de cercetări metalurgice din Ungaria, au pus la punct un procedeu privind recuperarea pentoxidului de vanadiu și oxidului de nichel din cenușa rezultată la arderea petrolului brut. Aceasta conține 30—45% $V_2O_5$ și 10—16% NiO. Pe baza datelor din pilotul construit pe lîngă centrala termică de la Szazhalombatta, s-a trecut la echiparea viitoarelor centrale termice cu instalații de recuperare a cenușelor în vederea valorificării lor.

★

De curînd a fost semnat un contract între Japonia și Cehoslovacia privind cumpărarea din Japonia a unei instalații de fabricare a polipropilenei după procedeul Avisun. Capacitatea de producție este de 30 000 t anual și urmează să intre în funcțiune la începutul anului 1971.

★

O nouă uzină de butadienă care a costat 3 mil. £, a intrat în funcțiune la Wilton — Anglia. Construcția a început în iulie anul 1966, iar producția la data prevăzută. Această unitate este prima fabrică din cadrul marelui complex destinat producerii olefinelor. Ca materie primă se folosesc gazele de cracare de la o unitate de 450 000 t/an etilenă și aplică procedeul B.A.S.F.
Butadiena rezultată se folosește la fabricarea cauciucului sintetic.

★

În cadrul Institutului Petrochimic A. V. Toptchen, din U.R.S.S., a fost pusă la punct o metodă privind transformarea azotului atmosferic în oxizi de azot cu ajutorul unui jet de plasmă la temperatură ridicată. Generatorul de plasmă, realizat cu ajutorul unei descărcări electrice cu arc, realizează o temperatură de circa 5 000°C cînd moleculele de azot și oxigen se dezagregă în atomi care apoi se reunesc în molecule de oxizi de azot. Reacția durează o zecime de milionime de secundă, randamentul de transformare ajungînd la 5—8%. Noua metodă plasmochimică de obținere a oxizilor de azot, reprezintă un progres important în tehnologia chimică,

## CHIMIE FIZICĂ, CINETICĂ, CATALIZĂ

**Experimentarea în condiţii industriale a catalizatorului pentru conversia oxidului de carbon la temperaturi scăzute.** Într-o instalaţie cu o capacitate de 5 000 $m^3/h$ din industria amoniacului a fost experimentat (pentru prima dată în condiţii industriale) un catalizator pe bază de zinc-crom-cupru, în vederea conversiei oxidului de carbon. Catalizatorul s-a introdus într-un turn de conversie (se dă schema), în care se aduceau amestecul de reacţie, preîncălzit în prealabil pînă la 150—210°C. Catalizatorul a funcţionat la temperaturi de 170—185°C, la un raport vapori: gaze de 0,8—1,1. Conţinutul de oxid de carbon la ieşirea gazelor din turnul de conversie era sub 0,1% CO. După doi ani de funcţionare nu s-a semnalat scăderea activităţii catalizatorului.

Semionova, T. A., Steinberg, B. I., Kuzneţov, B. F., Kozlov, L. I., Markina, M. I. şi Cerkasov, T. P., Him. Prom. nr. 9, 9 sept. 1968, p. 680—682.

**Deshidratarea alcoolilor pe oxid de aluminiu.** Se dau informaţii complete, privind desfăşurarea formării olefinelor prin deshidratarea alcoolilor pe $Al_2O_3$. Din investigaţia prin spectroscopie în infraroşu a structurii speciilor adsorbite pe suprafaţa catalizatorului şi din măsurări cinetice, se deduce un mecanism pentru reacţia monomoleculară de formare a olefinelor. Iau naştere compuşi superficiali constînd dintr-o moleculă de alcool legată prin două punţi de hidrogen cu o grupă OH şi un ion de oxigen al suprafeţei catalizatorului. Eterii se formează prin reacţii bimoleculare, care implică grupe OH, ioni Al şi O ai suprafeţei catalizatorului, dintr-o moleculă de alcoxid al suprafeţei şi alcool adsorbit molecular.

Knözinger, H., Angew. Chem., 80, nr. 19, oct. 1968, p. 778—792.

**Model matematic al îmbătrînirii catalizatorului de acetat de zinc pe cărbune la sinteza în fază de vapori a acetatului de vinil.** Pentru reacţia de sinteză a acetatului de vinil, viteza de reacţie $y(\tau)$ în momentul $\tau$, are ecuaţia:

$$y(\tau) = y_0 \exp\left[-\frac{E_a}{RT_{(\tau)}} - K_{P0}\int_0^{(\tau)} e^{-\frac{E_p}{RT_{(l)}}}\, dt\right]$$

în care $y_o$ este viteza pe catalizator proaspăt, $E_a$ — energia de activare a reacţiei, $T$ — temperatura în stratul de catalizator, $E_p$ — energia de activare a reacţiei de îmbătrînire a catalizatorului. Datele experimentale confirmă modelul propus.

Hohlov, V. A., Iablonski, G. S. şi Vepreva, S. V. Him. Prom., nr. 10, oct. 1968, p. 726—727.

**Cercetarea interacţiunii catalizatorului de oxid de vanadiu cu naftalina şi produsele ei de oxidare.** Viteza de oxidare catalitică a naftalinei pe suprafaţa catalizatorului de $V_2O_5$ este mai mare decît cea a reducerii $V_2O_5$ la $V_2O_4$ şi a oxidării $V_2O_4$ la $V_2O_5$ cu oxigen atmosferic. La creşterea temperaturii de la 320 la 415°C, cantitatea de $V_2O_4$ trece de la 3,4 la 4,7%, atingînd 10,4% la 360°C. Compoziţia staţionară a catalizatorului depinde atît de temperatură, cît şi de concentraţia substanţelor oxidabile şi determină raportul vitezelor proceselor de cataliză şi de reducere. Se discută natura compuşilor de adsorbţie.

Ordin, V. M., Korneiciuk, G. P. şi Roev, L. M., Kinetika i Kataliz, 9, nr. 4, iul. — aug. 1968, p. 810—815.

**Efectul dizolvantului asupra descompunerii unimoleculare a peroxidului de *terţ*-butil.** Din măsurările de viteze de descompunere la 115—135°C ale peroxidului de *terţ*-butil în diferiţi dizolvanţi (hidrocarburi, alcooli, acizi şi eteri etc.) se calculează parametrii de activare. Reacţia de descompunere este influenţată de dizolvant; căldurile de dizolvare ale peroxidului în dizolvanţii menţionaţi fiind aproximativ egale, diferenţele de comportare observate provin din interacţiunea dizolvantului cu starea de tranziţie a reacţiei de descompunere.

Huyser, E. S. şi Van Scoy, R. M., J. Org. Chem., 33, nr. 9, sept. 1968, p. 3 524—3 527.

**Cracarea catalitică a acidului acetic la anhidridă acetică.** Se prezintă rezultatele cercetării comparative a trietilfosfatului şi silicagelului în catalizarea reacţiei de cracare a acidului acetic la anhidridă acetică şi asupra reacţiilor secundare de descompunere a acidului acetic şi cetenei. S-a studiat influenţa temperaturii, concentraţiei catalizatorului, vitezei volumare şi presiunii. S-a stabilit că trietilfosfatul conduce la rezultate mai bune, cel mai bun randament în cetenă obţinîndu-se la 750°C, 100 mm Hg şi un timp de contact de $5{,}687 \cdot 10^{-4}$ h.

Padmanabhan, N., Deshpande, P. K. şi Kuloor, K. R. Ind. Eng. Chem., 7, nr. 4, oct. 1968, p. 511—516.

**Compoziţiile de echilibru şi funcţiile termodinamice ale plasmei argon-azot la presiune atmosferică între 5 000 şi 35 000°K.** Importanţa ştiinţifică şi tehnologică actuală a plasmei termice a dus la necesitatea studierii compoziţiilor de echilibru şi a funcţiilor termodinamice ale plasmei argon-azot în intervalul dintre 5 000 şi 35 000 °K, la presiune atmosferică. Pe baza a 11 tipuri de compoziţie ale plasmei argon-azot, pornind de la ipoteza că în stare de echilibru termodinamic plasma se comportă ca un gaz ideal, au fost determinate cu ajutorul calculatoarelor electronice caracteristicile termodinamice ale acesteia. Se prezintă modul de calcul şi se dau diagramele compoziţiilor de echilibru şi ale funcţiilor termodinamice fundamentale ale plasmei studiate.

Capitelli, M., Cramarossa, F., Provenzano, G. şi Molinari, E., Chim. Ind. (Milano), 50, nr. 9, sept. 1968, p. 963—971.

## INGINERIE CHIMICĂ

**Progrese recente în domeniul prelucrării datelor în cromatografia de gaze.** Se dau informaţii asupra tehnicii utilizării calculatoarelor la prelucrarea datelor furnizate de cromatografia de gaze. Pentru prelucrarea discontinuă a datelor, sistemul cel mai economic este de tip Time Sharing Service, permiţînd folosirea marilor calculatoare, legate de laborator prin teleimprimatoare care culeg şi expediază datele sau prin integratoare digitale înregistrînd direct pe benzi perforate datele ce urmează a fi prelucrate. Cînd există instalate, se pot cupla on-line mai multe integratoare — supraveghind fiecare un cromatograf, la un calculator. Se mai descriu sistemele compacte ale calculatoarelor din a treia generaţie, legate direct la cromatografe lucrînd simultan, sistemul calculatorului cuplat direct lucrînd în Time-Sharing şi sistemul calculator mic în legătură cu un calculator mare în Time-Sharing.

Baumann, F., Erdöl-Kohle, 21, nr. 10, oct. 1968, p. 635—636.

**Controlul uzinei chimice.** Se prezintă principiile generale ale controlului automat a parametrilor de funcţionare a unei instalaţii chimice şi modul cum se face analiza sistemului de reglat prin:

— stabilirea parametrilor variabili ai instalaţiei;

— identificarea parametrilor controlabili (inputs) şi cei care trebuie reglaţi prin schema de automatizare propusă (outputs);

— stabilirea sistemului de control („feedback" sau „feedforward");

— calculul valorilor corespunzătoare a parametrilor sistemului de control pentru ca instalaţia să funcţioneze stabil şi eficient.

Allen, P. Chem. Process. Eng., 49, nr. 10, oct. 1968, p. 93—100.

**Programarea dinamică aplicată pentru cazul ameliorării procesului de extragere al cuprului.** Descoperirea, pe cale experimentală, a condiţiilor optime de lucru pentru diferite procese metalurgice constituie o problemă destul de dificilă, care implică studierea variaţiei unui număr mare de parametri în decursul unei perioade de timp. O rezolvare rapidă a problemelor legate de determinarea regimului optim de lucru se poate realiza folosind programarea dinamică. Se expune principiul metodei de calcul şi se arată modul de aplicare al acestuia pentru procesul de extragere pirometalurgică a cuprului.

Schwartz, W., Erzmetall, 21, nr. 10, oct. 1968, p. 455—460.

**Un nou măsurător magnetic, cu reglare foarte rapidă şi de selectivitate înaltă.** În intreferul închis al unui electromagnet excitat cu curent alternativ de 50 Hz se trimit prin două tuburi gazul de măsurat şi cel etalon. Presiunea alternativă care rezultă şi care e proporţională cu diferenţa de susceptibilitate magnetică a celor două gaze, funcţie de diferenţa de conţinut în oxigen, se măsoară cu un microfon cu condensator. Aparatul are un timp de tranziţie sub 0,1 s, celule cu volum extrem de mic (3—5 $mm^2$), o redusă dependenţă de compoziţia gazului.

Hummel, H., Chem. Ing. Technik, **40**, nr. 19, oct. 1968, p. 947—951.

**Noi idei în legătură cu compresoarele centrifugale.** Se discută problemele legate de dimensionarea compresoarelor centrifugale şi stabilirea puterii pentru maşinile care se folosesc în prelucrarea hidrocarburilor, pornind de la criteriile de bază obţinute în exploatare care conduc la folosirea compresoarelor centrifugale:

1. Ocupă mai puţin spaţiu, necesită mai puţină atenţie în exploatare şi sînt mai puţin zgomotoase decît compresoarele cu piston.

2. Necesită întreţinere mai redusă — costurile de întreţinere reprezintă 1/3 din cele necesare pentru compresoare cu piston — şi durata exploatării este mare (12—30 luni fără reparaţii).

3. Costuri de investiţii mai reduse decît pentru compresoarele cu piston, luîndu-se ca bază grupul format de maşina propriu-zisă şi motorul cu gaz sau turbina cu abur, faţă de ansamblul format de compresor cu piston şi motor sincron. Pînă la 2 500 CP valoarea investiţiei este practic egală cu cea a compresoarelor cu piston pe cînd în domeniul de puteri situate la 5 000 CP investiţia este 2/3 din valoarea necesară pentru tipul clasic.

Scheel, F. Hydr. Process., **47**, nr. 9, sept. 1968, p. 253—260.

**Transfer de materie la picături în cădere.** Folosindu-se absorbţia hidrogenului sulfurat în soluţie de hidroxid, se fac măsurători de transfer de materie la picături în cădere, luîndu-se în consideraţie şi vibraţiile picăturii în timpul traversării zonei de reacţie.

Se foloseşte ecuaţia:

$$Sh_G = 2 + L^{-0,07} \cdot We^{-0,0276} \cdot Fr^{0,0057} \cdot Re^{0,5} \cdot Sc^{0,33}$$

în care Sh este factorul Sherwood, L — factorul geometric, We — factorul Weber, Fr — factorul Froude, Re — factorul Reynolds şi Sc — factorul Schmidt. Valorile determinate pentru Sh sînt sensibil mai mari decît cele ale altor autori.

Schingnitz, M., Chem. Ing. Technik, **40**, nr. 19, oct. 1968, p. 964—967.

## COROZIUNE

**Măsurarea volumetrică a coroziunii atmosferice.** Metoda elaborată se bazează pe determinarea variaţiei presiunii în spaţiul de încercare, în raport cu presiunea menţinută constantă într-un volum identic. Determinările se efectuează variind condiţiile de umiditate şi compoziţia aerului din camera de încercare, în care se introduc probele metalice supuse la coroziunea mediului gazos respectiv. Valoarea pierderii medii la coroziune pentru proba cercetată se stabileşte în raport cu oxigenul consumat din spaţiul de încercare. S-a constatat că în mediu de oxigen pur şi oxigen pur saturat cu vapori de apă, coroziunea oţelurilor este practic neglijabilă, crescînd însă considerabil atunci cînd mediul gazos conţine adaosuri de $SO_2$.

Se dă schema aparaturii de lucru.

Bohnenkamp, K., Werkstoffe Korrosion, **19**, nr. 9, sept. 1968, p. 792—795.

## CHIMIE ANORGANICĂ

**Monosulfura de carbon.** A fost sintetizată monosulfura de carbon, CS, prin descompunerea sulfurii de carbon, $CS_2$, gazoase, la temperatura de —190°C, sub efectul descărcărilor electrice, la presiunea de 0,1 Torr. Monosulfura de carbon este instabilă, descompunîndu-se spontan conform reacţiei: $3CS \rightarrow C_3S_2 + S$, cu formarea concomitentă a unui reziduu de culoare neagră, format din CS polimerizată. Monosulfura de carbon reacţionează la temperatura de 25°C cu seleniul şi telurul, formînd SCSe, respectiv SCTe; cu halogenii formează halogenuri de tiocarbonil.

Steudel, R., Z. Anorg. Allg. Chem., **361**, nr. 3—4, sept. 1968, p. 180—194.

## INDUSTRIE ANORGANICĂ

**Procedee actuale de recuperare a sulfului.** Se trec în revistă principalele procedee actuale pentru recuperarea sulfului din gazele naturale şi gazele „acide" cu conţinut de sulf rezultate ca produse intermediare sau secundare în diferite fabricaţii şi anume: 1. conversia catalitică în pat fix (procedeele Claus şi oxidarea directă); 2. adsorbţie şi conversie catalitică în pat fix (procedeul Haines, procedeul Shell cu site moleculare); 3. adsorbţie în fază lichidă şi oxidare cu aer (procedeele Giammarco-Vetrocoke, Stretford, Lacy-Keller, Thylox, Perox şi Terrox); 4. adsorbţia în fază lichidă şi conversie directă (procedeele Tawnsend şi Shell).

Pentru fiecare procedeu se dau pe scurt performanţele tehnice şi economice, descrierea şi domeniul de utilizare, precum şi indicaţii asupra instalaţiilor pilot şi industriale care sînt în funcţiune.

Gene Goar, B., Hydr. Process., **47**, nr. 9, sept., 1968, p. 248—252.

**Purificarea acidului fosforic de arsen cu ajutorul pentasulfurii de antimoniu.** Acidul fosforic de diferite concentraţii (între 30 şi 85% $H_3PO_4$) impurificat cu arsen (în limitele $1.10^{-3}$—$3,5.10^{-3}$% As) a fost purificat prin tratare cu pentasulfură de antimoniu, în cantităţi variind între 3 şi 10 g $Sb_2S_5$/kg $H_3PO_4$. Precipitatul obţinut (la temperatură de lucru de 25°C) s-a regenerat prin spălare cu apă. Se presupune că are loc reacţia $Sb_2S_5 + 2H_3AsO_4 \rightleftharpoons As_2S_5 + 2H_3SbO_4$, care, în prezenţa acidului fosforic, este deplasată spre dreapta, iar în cazul măririi *p*H-ului soluţiei, spre stînga. Procedeul elaborat este economic (practic se regenerează total agentul de precipitare) şi se poate efectua în condiţii corespunzătoare din punctul de vedere al igienei muncii.

Vulih, A. I., Jerdienco, L. P., Korotkievici, B. I. şi Melnicoc, E. B. Him., Prom., nr. 10, oct. 1968, p. 758—759.

**Modificarea proprietăţilor tehnice ale materialelor refractare pe bază de zirconiu în funcţie de gradul de stabilizare al zirconiului.** Utilizarea largă în tehnică a materialelor refractare pe bază de $ZrO_2$ întîmpină dificultăţi datorită coeficientului de dilatare termică ridicat şi conductibilităţii termice scăzute a acestor produse. S-a reuşit stabilizarea $ZrO_2$ în formă cubică, cu caracteristici superioare, introducînd în masa materialului 12 mol. CaO şi 11% MgO şi efectuînd arderea amestecului la temperaturi de 1700—1750°C. Prin amestecarea materialelor care conţin $ZrO_2$ stabilizat (forma cubică) cu materiale ce conţin $ZrO_2$ monoclinic, se obţin produse refractare de calitate superioară, cu coeficient de dilatare termică coborît.

Kliucearov, I. V. şi Strahov, V. I., Neorgan. Materiali, **4**, nr. 9, sept. 1968, p. 1502—1506.

## METALE NEFEROASE ŞI RARE

**Extracţia cuprului din soluţiile de cloruri cu sărurile aminelor terţiare.** Extracţia cuprului din soluţiile de cloruri cu sărurile aminelor terţiare se bazează pe proprietatea ionilor de $Cu^+$ şi $Cu^{2+}$ de a forma anioni complecşi de forma $CuCl_2^-$, $CuCl_3^-$ şi $CuCl_4^{2-}$. Extracţia s-a efectuat în soluţii de cloruri de calciu şi de nichel, care conţineau 1 ion-gram Cu/l, folosind drept agenţi de extracţie soluţii de clorhidrat de trialchilamine $C_7$—$C_9$, în dietilbenzen şi petrol. Randamentul de extracţie pentru ionii de $Cu^+$ era de peste 60%, pentru ionii de $Cu^{2+}$ fiind însă mai scăzut. Prezenţa în soluţie a reducătorilor, în special a fierului bivalent, influenţează pozitiv gradul de extracţie al cuprului.

Ioffe, E. S. şi Romazanova, I. I., Ţvetn. Metalli, **41**, nr. 9, sept. 1968, p. 34—36.

**Determinarea parametrilor tehnologici optimi în procesul de leşiere al bauxitelor.** S-au stabilit, pe baza unor calcule matematice, cheltuielile minime necesare pentru prelucrarea bauxitelor prin procedeul Bayer în fazele de leşiere, evaporare, spălare a şlamului roşu şi descompunere, trasîndu-se diagramele care indică variaţia numărului optim de operaţii tehnologice, precum şi cheltuielile minime de producţie în funcţie de concentraţia hidroxidului de sodiu în soluţiile recirculate şi în funcţie de temperatură. Graficele trasate permit realizarea unor ameliorări în procesul industrial de obţinere a aluminei.

Bagaev, A. S., Ţvetn. Metalli, **41**, nr. 9, sept. 1968, p. 54—55.

## SUBSTANȚE PURE-SEMICONDUCTOARE

**Procedee electrochimice pentru obținerea substanțelor anorganice de înaltă puritate.** O serie de substanțe anorganice de înaltă puritate pot fi obținute în condiții avantajoase din punct de vedere tehnologic și economic prin procedee electrochimice. Astfel, electrodializa (se dau schemele a patru tipuri de electrodializoare) se aplică cu succes pentru obținerea acidului boric, bioxidului de siliciu, sulfurii de zinc, hidroxidului de aluminiu ș.a. de înaltă puritate. Ionoforeza se poate aplica pentru purificarea sărurilor anorganice (de exemplu a KCl). Folosind electroliza cu catod și anod solid s-a purificat seleniul tehnic de impurități de telur, obținîndu-se un produs finit cu $1.10^{-5}$ % Te. Perspective mari le prezintă procedeele bazate pe electrochimia amalgamelor (se dau schemele a două tipuri de electrolizoare), care au permis obținerea unor săruri anorganice cu un conținut de impurități mai mic de $5.10^{-4}$%.

Stepin, B. D., J. Vses. Him. Obscestva im. D. I. Mendeleeva, **13**, nr. 5, sept. – oct. 1968, p. 529–538.

**Nou procedeu pentru fabricarea acidului tereftalic de înaltă puritate.** Procedeul Teijin pentru fabricarea acidului tereftalic pur, intermediar pentru fabricarea fibrelor și firelor poliesterice se bazează pe oxidarea cu aer a paraxilenului în prezență de acid acetic și catalizator pe bază de cobalt, într-o singură treaptă.
Se dau date privind condițiile de reacție și unii indicatori economici comparativi cu alte procedee similare aplicate pe scară industrială.

* * * Chem. Eng. News, **46**, nr. 44, 14 oct. 1968, p. 23–24.

**Creșterea arseniurii de galiu sub formă de dendrite și studiul proprietăților acestora.** În vederea obținerii unor noi tipuri de materiale semiconductoare pe bază de arseniură de galiu s-a cercetat creșterea cristalelor dendritice de GaAs în atmosferă de argon, prin tragere din topitură subrăcită cu compoziție stoechiometrică, acoperită cu un strat de fondant din $B_2O_3$. S-au obținut cristale dendritice de același tip cu cele ale arseniurii de indiu. S-au cercetat structura cristalelor, proprietățile lor optice și electrice. Cristalele dendritice de GaAs pot fi utilizate în construcția dispozitivelor semiconductoare, precum și ca material de suport în procesele de creștere epitaxială.

Daşevski, M. I. şi Zaharova, A. V., Neorgan. Materiali, **4**, nr. 9, sept. 1968, p. 1 471–1 473.

## RADIOCHIMIE

**Tratarea deșeurilor radioactive.** Se descriu principalele metode de tratare a deșeurilor radioactive gazoase, lichide și solide rezultate la centralele nucleare, reactoarele atomice din institutele de cercetări și la uzinele de retratare a combustibilului nuclear uzat. În cadrul tratării deșeurilor radioactive lichide se descriu procedeele bazate pe concentrare prin evaporare, desalinarea electrolitică, coprecipitarea și separarea selectivă prin schimbători de ioni. Se subliniază importanța economică a evaporării prin circulație forțată de aer și se prezintă pe scurt condiționarea produselor radioactive obținute p n metodele enumerate.

Verot, J. L. Ind. Chim., (Paris), **55**, nr. 614, sept. 1968, p. 362–366.

## CHIMIE ORGANICĂ

**Elaborarea unui procedeu electrochimie pentru obținerea alchililor de metale.** Prin reacții electrochimice anodice sau catodice se pot obține diferiți radicali liberi, care pot reacționa cu metalele prezente în soluție, formînd compuși organo-metalici. Prezintă un deosebit interes aplicarea tehnică a proceselor electrochimice în vederea obținerii alchililor de metale pe baza reacției dintre radicalii alchilici liberi și materialele care intră în structura electrozilor. Unul din aceste procedee, elaborat de Ziegler, utilizează alchilii și derivații alchilici pentru obținerea electrochimică a plumbului-tetrametil, plumbului-tetraetil, precum și a altor alchili de metale. Recent a fost pus la punct procedeul electrochimic „Nalco" pentru obținerea alchililor de plumb în celule speciale, în care se efectuează ionizarea compușilor organici între anozi solubili din plumb și catozi de oțel, care constituie pereții celulelor.

Galli, R., Chim. Ind. (Milano), **50**, nr. 9, sept. 1968, p. 977–982.

**Dimerizarea olefinelor.** Se descrie dimerizarea olefinelor, în special dimerizarea etilenei, a propenei (cationică, anionică, cu catalizatori organo-metalici, coordinativi), dimerizarea butenei și a olefinelor superioare, precum și codimerizarea.

Feldblum, V. S. şi Obescialova, N. V., Usp. Him., **37**, nr. 10, oct. 1968, p. 1835–1851.

**Reacția de hidrogenare ionică a dienelor.** Protonul acidului trifluoracetic reduce diene la hidrocarburi saturate în prezență de silani (trietilsilan). Se prezintă reacțiile unor alchenilciclohexene-1. Gradul de reducere depinde de raportul alchenă: silan: acid; randamentul în propilciclohexan la reducerea propenilciclohexenei-1 este de 35%, la raport 1:1:2, și de 70%, la raport 1:2:3. Dienele cu duble legături izolate (alil-, γ-butenil-ciclohexena-1) se reduc în special la alchenilciclohexan.

Kursanov, D. N., Parnes, Z. N. şi Bolestova, G. I., Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Him., **181**, nr. 5, aug. 1968, p. 1 532–1 133.

## PETROCHIMIE

**Obținerea simultană a acrilonitrilului, acroleinei și nitrililor saturați din propan.** La trecerea unui amestec gazos propan-oxigen-amoniac-apă în raport volumar 19:3:1:3, cu viteză volumară 2600–3000 $h^{-1}$, la 550°C, peste un catalizator cu compoziția 27,0% $Bi_2O_3$; 23,0% $MoO_3$; 45,0% $Al_2O_3$; 5% MgO (în greutate) se obține acrilonitril (100–120 g/l cat. h) acroleină (50 g/l cat. h) și nitrili saturați, în special proprionitril (0,3–0,9 moli/mol acrilonitril). Conversiile sînt 75% pentru amoniac, 96,7% pentru oxigen și 8,8% pentru propan. Coborîrea concentrației propenei și ridicarea temperaturii duc la creșterea cantităților de acroleină și nitrili saturați.

Şatalova, A. N. şi Ivanova, L. A., Neftehimiia, **8**, nr. 4, iul. – aug. 1968, p. 609–612.

## SUBSTANȚE FITOFARMACEUTICE

**Prepararea unor insecticide dialcoxifosfinotioiltioacetamidice.** Prin reacția unor anhidride carboxilice mixte (dialcoxifosfinotioiltioacetică-acetică) cu amine se obțin amide, insecticide din clasa Rogorului. Materia primă se obține prin reacția acizilor dialcoxifosfinotioiltioacetici cu cetenă la 15–20°C, în acetonă, cu 70–80% randament. Se descrie obținerea N-metildimetoxifosfinotioiltioacetamidei (din dimetoxiderivat și metilamină), a amidei morfalin-substituite și a dietoxiderivaților corespunzători. Metoda este superioară celei care folosește cloruri acide, dînd produse de puritate superioară și randamente înalte, de 60–85%.

Carter, P. L., Lambie, A. J. şi Lane, D. W. J., J. Appl. Chem., **18**, nr. 9, sept. 1968, p. 257–261.

## CHIMIE ANALITICĂ

**Unele metode fizico-chimice moderne pentru analiza substanțelor de înaltă puritate.** Analiza spectrală a substanțelor de înaltă puritate cuprinde următoarele etape: 1 – Concentrarea impurităților (care se realizează prin: *a*) precipitare; *b*) extracție; *c*) procedee electrochimice de îmbogățire; *d*) cromatografie; *e*) flotație; *f*) zgurificare pirometalurgică; *g*) distilare; *h*) topire zonară); 2 – excitarea spectrului; 3 – înregistrarea spectrului; 4 – interpretarea spectrogramelor. Analiza polarografică a substanțelor pure implică obligatoriu concentrarea impurităților, care se poate realiza: 1. pe picătura de mercur; 2. pe electrozi solizi; 3. sub formă de complex; 4. în medii neapoase. Se descriu principalele modalități de realizare a operațiilor menționate pentru cazul specific al materialelor de înaltă puritate.

Krasilşcic, V. Z. şi Weinstein, I. I., J. Vses. Him. Obscestva im. D. I. Mendeleeva, **13**, nr. 5, sept. – oct. 1968, p. 565–575.

**Metodele de analiză a compușilor cu sulf în amestecuri de hidrocarburi. I. Studiul hidrogenolizei tiofenului și compușilor aciclici simpli cu sulf pe nichel Raney.** Se examinează în detaliu metoda de determinare analitică a compușilor cu sulf prin hidrogenoliză peste nichel Raney. Reacția de hidrogenare a tiofenului în soluție de hidrocarburi la temperatura camerei durează 3–5 min, iar în faza de vapori sub 1 s. Determinarea cantitativă se realizează prin deter-

minarea cromatografică a hidrocarburilor formate, în cazul hidrogenolizei în fază de vapori reactorul fiind o parte a precoloanei cromatografului. Nichelul Raney se modifică prin tratarea cu mici cantităţi de substanţe cu temperatură înaltă de fierbere (Squalan, Apiezon L, *n*-hexadecan, 50—150 mg/g Ni) pentru a-i reduce adsorbtivitatea.
Se discută condiţiile de aplicare a metodei la determinări de sulf în diverse produse petroliere.

Staszewski, R., Janak, J. şi Wojdala, T., J. Chromatogr. 36, nr. 4, sept. 1968, p. 429—439.

**Determinarea argonului, oxigenului şi azotului prin cromatografie de gaz.** Se realizează determinarea simultană a argonului, oxigenului şi azotului, folosind o coloană conţinînd succesiv site moleculare 5 A, Porapak T şi Porapak Q acoperit cu clorură de paladiu redusă la 180°C la paladiu. Folosind drept gaz purtător hidrogenul (95 cm³/min), umiditatea probei este reţinută pe site, iar oxigenul formează catalitic apă, în prezenţa paladiului. Metoda este specifică pentru oxigen, putînd fi dozat $5 \cdot 10^{-8}$ moli $O_2$.

Havlena, jr. E. J. şi Hutchinson, K. A., J. Gas. Chromatogr., 6, nr. 8, aug. 1968, p. 419—420.

## APE REZIDUALE ŞI POLUARE

**Combaterea poluării atmosferei cu gaze toxice.** Se expun principalele procedee tehnice aplicate în prezent pe plan mondial în vederea combaterii poluării aerului cu diferite gaze toxice. Printre procedeele indicate se numără: condensarea cu valorificarea parţială a componenţilor; adsorbţia; utilizarea filtrelor electrice; spălarea gazelor cu diferite fluide; arderea directă a gazelor reziduali (atunci cînd acestea pot forma amestecuri combustibile); oxidarea catalitică a gazelor în vederea reducerii temperaturii lor de combustie. Din punctul de vedere al eficienţei tehnice şi al economicităţii, cele mai indicate sînt procedeele bazate pe combustie directă şi combustie catalitică. Se indică schemele tehnologice de aplicare ale acestor procedee în industria de emailare a sîrmelor electrice, industria de lacuri şi în fabricile de îngrăşăminte azotoase.

Plaskura, W., Przemysl Chem., **47**, nr. 9, sept. 1968, p. 517—523.

## ECONOMIE ŞI ORGANIZARE

**Relaţia dintre dimensiunile instalaţiilor şi costul acestora.** În industria chimică, dimensiunea instalaţiilor (determinată prin capacitatea de producţie a instalaţiilor respective) se determină în general folosind formula:

$$\frac{I_2}{I_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\alpha},$$

în care: $P_1$ este capacitatea instalaţiei mai mici; $P_2$ — capacitatea instalaţiei mai mari; $I_1$, $I_2$ — investiţiile necesare pentru instalaţia mai mică şi, respectiv, instalaţia mai mare; $\alpha$ — indice de putere, a cărui valoare se ia în general ca fiind 0,6. În urma calculelor efectuate pe baza datelor furnizate de diferite unităţi productive, s-a stabilit că valoarea indicelui $\alpha$ nu este constantă, ci creşte pe măsură ce se măreşte capacitatea instalaţiilor, pentru instalaţiile mari tinzînd spre o valoare egală cu 1 şi, în unele cazuri, putînd atinge valori mai mari ca unitatea.

Kozlowski, B. T., Przemysl. Chem., **47**, nr. 9, sept. 1968, p. 527—530.

**Riscul tehnic şi metoda de calcul economic.** Se examinează diferitele metode pentru stabilirea riscului tehnic şi urmările sale economice în cazul introducerii de tehnologii şi produse chimice noi, în condiţiile economiei naţionale a R.D.G. Se fac propuneri pentru constituirea unui „fond de acoperire a riscului" descentralizat la nivelul întreprinderii sau a ramurii industriale, care să asigure valorificarea pe scară industrială a noilor tehnologii, arătîndu-se modul cum se rezolvă aceste probleme de întreprinderile de stat.

Stenze, H. W., Chem. Technik (Berlin), **20**, nr. 10, 1968, p. 592—595.

# RECENZII

KISBY, A. J. şi WARREN, S. G.: **„The Organic Chemistry of Phosphorus"** (Chimia organică a fosforului) Ed. „Elsevier Publ. Comp., Amsterdam, 1967, 404 p.
Pornind de la ideea că chimia compuşilor organofosforici este mai puţin cunoscută multor chimişti organicieni, autorii au ţinut să expună bazele acesteia într-o formă care se distinge prin sistematizare şi claritate. Nivelul superior la care sînt tratate problemele, interpretarea judicioasă a fenomenelor în lumina celor mai moderne concepţii în acest domeniu şi sublinierea opiniilor proprii ale autorilor, constituie particularităţi ale cărţii.
Autorii au luat ca punct de plecare mecanismele de reacţie ale compuşilor organofosforici pentru a ajunge la o clasificare a acestora, avînd în considerare numărul deosebit de mare, de asemenea compuşi cunoscuţi în prezent. Mai mult, aceasta a dus nu numai la o sistematizare a cunoştinţelor în acest domeniu ci şi la posibilitatea de a generaliza unele concluzii, de a fundamenta unele date şi proprietăţi cunoscute, de a elucida multe probleme controversate. Dacă unele din concluziile autorilor ar putea fi eventual revizuite în viitor, datorită unor elemente noi care, o dată cunoscute, ar determina aceasta, încercarea lor de sistematizare a reacţiilor compuşilor organofosforici rămîne complet valabilă şi aici contribuţia autorilor este de mare însemnătate.
Pe baza structurii electronice a atomului de fosfor se explică legăturile chimice ale acestuia, structura combinaţiilor sale, fenomenele de conjugare şi, în final, aspectele coordinaţiei.
Reacţiile combinaţiilor organofosforice sînt clasificate astfel:

*a*) reacţii în care P central are rol de nucleofil;

*b*) deplasarea nucleofilă la atomul central de P;

*c*) reacţii în care atomul central de P nu e implicat direct, dar influenţează hotărîtor grupele din imediata vecinătate. În acest cadru sînt discutaţi compuşii fosforului ca nucleofili, bifilicitatea unora din compuşii săi, compuşii P ca acizi etc. Atacul nucleofil la fosforul trivalent constituie un subiect dezvoltat foarte atent, în care sînt dezbătute pe larg mecanismele de reacţie în fiecare caz, pe baza unei bibliografii pe cît de bogate, pe atît de recentă. Scindării grupelor legate de fosforul trivalent i-a fost consacrat un alt mare capitol, în care sînt cuprinse toate aspectele teoretice legate de aceste reacţii.
În mod similar sînt expuse reacţiile radicalilor liberi care conţin atomul de fosfor, scoţînd în evidenţă aspectele specifice în acest caz. Reacţiilor care nu implică atomul central de fosfor, sau atacului nucleofil al combinaţiilor pentacovalente ale fosforului li se acordă o justificată atenţie, contribuţia autorilor la definitivarea unor mecanisme de reacţie fiind meritorie.
Cartea prezintă un interes deosebit pentru chimiştii organicieni, care lucrează în domeniul sintezei combinaţiilor organofosforice, a căror importanţă este de mult recunoscută.

# TEMATICA

# REVISTEI DE CHIMIE

Servind ştiinţa şi tehnica mondială şi naţională, Revista de Chimie are drept scop să sprijine, prin materialele pe care le va publica şi prin problemele care se vor discuta, realizarea în cele mai bune condiţii ale sarcinilor trasate industriei chimice prin hotărîrile Congresului al IX-lea al P.C.R.

Tematica Revistei de Chimie este profilată să cuprindă probleme care interesează producţia, cercetarea, proiectarea, protecţia muncii, controlul fabricaţiei, calitatea producţiei, informarea şi perfecţionarea cadrelor.

I. **În cadrul problemelor de cercetare fundamentală** (teoretică şi experimentală) se va acorda prioritate publicării articolelor care se referă la cunoaşterea şi dezvoltarea bazei teoretice a proceselor fundamentale şi a operaţiilor de bază care privesc tehnologiile moderne sau care pot perfecţiona tehnologiile curente din industria noastră chimică, ca, de exemplu: teoria proceselor catalitice, bazele teoretice ale principalelor procese fundamentale de prelucrare a hidrocarburilor saturate, nesaturate şi aromatice (oxidarea hidrocarburilor, dehidrogenarea, cracarea şi piroliza, valorificarea, alchilarea, polimeritarea), a gazelor industriale, a elementelor rare şi disperse; teoria proceselor fotochimice şi electrochimice care sînt aplicate în industria chimică; teoria operaţiilor de prelucrare a mineralelor şi a minereurilor sau de finisare a produselor (granulare, atomizare, rafinarea metalelor neferoase); principii teoretice ale automatizării şi optimizării; mecanisme ale unor procese referitoare la sinteza organică de bază sau la sinteza fină; cercetări fundamentale asupra analizei spectrale şi cromatografiei; criterii structurale şi chimice pentru aprecierea activităţii şi selectivităţii catalizatorilor solizi; teoria aductării şi a schimbului de ioni, intensificarea proceselor tehnologice.

Se va acorda atenţie deosebită problemelor care se referă la intensificarea producţiei.

II. **În cadrul problemelor de tehnologie chimică şi proiectare**, revista va publica îndeosebi articole de cercetare originală sau de sinteză din literatura actuală, care vor trata problemele:

a. *Valorificarea superioară complexă a materiilor prime naturale şi industriale*, de exemplu:

— valorificarea sărurilor de potasiu, minereurilor de sulf şi de mangan din zăcămintele indigene;

— valorificarea prafurilor volatile din industria metalelor neferoase; a cenuşilor de pirită; gazelor reziduale cu conţinut redus de bioxid de sulf; a acidului clorhidric rezidual de la clorurările organice; a fosfogipsului rezidual; a deşeurilor de la fabricile de sodă; a acidului paraclorbenzensulfonic;

— studii referitoare la valorificarea complexă şi economică a zăcămintelor de metale neferoase din Republica Socialistă România;

— valorificarea superioară a hidrocarburilor (procesele de prelucrare a hidrocarburilor şi în special procesele moderne pe baza cărora s-au construit sau se vor construi instalaţii industriale în ţara noastră sau sînt în curs de cercetare);

— tendinţe mondiale în dezvoltarea tehnologiilor din industria chimică.

b. *Tehnologii noi sau perfecţionate*, de exemplu:

— tehnologii moderne în industria îngrăşămintelor azotoase şi complexe; a superfosfatului granulat, cît şi problema îngrăşămintelor concentrate; probleme noi în tehnologia fabricării acidului sulfuric;

— probleme tehnologice referitoare la creşterea productivităţii în industria clorosodică;

— tehnologia fabricării aluminei şi a aluminiului din bauxite sau din alte materii prime indigene.

— topirea în amestec a concentratelor plumboase şi zincoase în cuptor cu cuvă şi în suspensie şi a concentratelor cu proase;

— cercetări tehnologice în laborator sau pilot asupra chimizării hidrocarburilor; clorurarea metanului; amonoliza propenei; sinteze pe bază de oxid de etenă; hidroliza acrilonitrilului;

— procedee noi de fabricare a clorurii de vinil (în strat fluidizat) a insectofungicidelor; a biostimulatorilor şi în general a produselor chimice pentru sectorul agricol;

— tehnologii de fabricare a catalizatorilor solizi, noi tipuri de catalizatori de înaltă productivitate, cît şi procese catalitice importante;

— procedee şi tehnologii noi pentru fabricarea detergenţilor biodegradabili.

c. O atenţie deosebită se va acorda articolelor care se referă la *probleme de proiectare, aparatură chimică, utilaje moderne de mare productivitate, automatizare*, de exemplu:

— probleme actuale în proiectarea uzinelor de metalurgie neferoasă; aspecte ale legăturilor dintre proiectare şi cercetare, utilaje industriale moderne (site vibratoare, transportoare mecanice, turbocompresoare de înaltă presiune, răcitoare de mare capacitate);

— automatizarea şi dirijarea proceselor de fabricare; optimul de echipare cu AMC a instalaţiilor chimice; automatizarea în industria sodei.

d. *Cercetări şi mijloace referitoare la combaterea coroziunii* în industria chimică în diferite medii; materiale de protecţie anticorosivă, inhibitori de coroziune, tehnologii pentru aplicarea metodelor de combatere a coroziunii.

e. *Problema apelor reziduale şi a purificării apelor industriale* va constitui de asemenea o preocupare a revistei.

f. *Prezentarea* cititorilor revistei *a combinatelor chimice noi*, cît şi a unor secţii noi, va fi continuată şi în anul 1969.

III. **În cadrul problemelor referitoare la organizarea ştiinţifică a producţiei**, revista va publica articole care se referă la măsuri tehnico-organizatorice concrete, la reducerea consumurilor specifice, introducerea utilajelor de mare intensitate, eficienţa economică a diverselor tehnologii.

IV. **Calitatea produselor şi lărgirea sortimentelor** va fi dezbătută în mai multe articole, de exemplu:

— materia primă şi calitatea negrului de fum; noi standarde, metode analitice noi pentru aprecierea purităţii produselor; problema calităţii şi proprietăţilor de utilizare a coloranţilor; a produselor ajutătoare pentru industria textilă, pielărie, cauciuc; calitatea produselor de larg consum.

V. **Problemele de protecţia muncii** sînt deosebit de importante şi revista va acorda toată atenţia articolelor referitoare la purificarea atmosferei; la captarea pulberilor; eliminarea gazelor nocive; dispozitive şi metode de protecţie a sănătăţii muncitorilor.

Articolele, studiile, notele care se vor prezenta spre publicare Revistei de Chimie trebuie să conţină elemente de tehnică nouă, să privească aspectele economice din toate punctele de vedere, să constituie un factor de progres şi de dezvoltare a ştiinţei şi tehnicii chimice din Republica Socialistă România.

# PREZENTAREA MANUSCRISELOR

Materialele se pot prezenta redacţiei spre publicare fie sub formă de articole, fie sub formă de scurte comunicări. Acestea din urmă se publică cu prioritate, pe răspunderea autorilor, fără o prealabilă revizie tehnică. Nu se primesc spre publicare memorii tehnice sau rapoarte tehnice adresate forurilor superioare.

De asemenea, în Revista de Chimie nu se pot publica lucrări apărute în alte reviste similare din ţară sau străinătate. Prin apariţia unei lucrări în Revista de Chimie, dreptul de autor trece asupra revistei. Ca atare, această lucrare nu mai poate fi trimisă spre publicare, integral sau parţial, unei alte reviste de specialitate, decît cu autorizaţia Comitetului de redacţie al Revistei de Chimie.

Fiecare manuscris trimis spre publicare Revistei de Chimie trebuie să fie însoţit de aprobarea în scris, pentru publicare din partea institutului sau întreprinderii în cadrul căreia s-a efectuat lucrarea.

Manuscrisele se vor înainta redacţiei în două exemplare bătute la maşină la două rînduri (31 rînduri × 65 bătăi = 2 000 semne pe pagină), pe o singură faţă a hîrtiei, cu paginile numerotate în continuare. Se vor evita, pe cît posibil, corecturi de mînă. Volumul textului de articol să nu depăşească 13 pagini bătute la maşină (fără figuri). Materialele pentru rubrica „Scurte comunicări" să nu depăşească trei pagini scrise la maşină. Manuscrisele vor cuprinde:

1. *Titlul lucrării*, cît mai precis, din care să reiasă exact, concret şi complet, conţinutul lucrării.
2. *Prenumele şi numele complet* al autorilor.
3. *Denumirea laboratorului sau a secţiei* din institutul sau întreprinderea în care s-a efectuat lucrarea.
4. *Textul lucrării.*

4.1. Redactarea lucrării să fie simplă, concisă şi limpede; se vor evita repetări şi lungiri inutile cu material care nu este legat direct de subiect.

4.2. Structura articolului să fie astfel încît partea introductivă, de documentare, să fie distinctă de partea de contribuţie originală. Unde este cazul, această din urmă parte să fie subdivizată în: partea experimentală, interpretarea rezultatelor şi partea de discuţie.

4.2.1. Partea introductivă va cuprinde, în mod clar şi concis, expunerea generală a problemei atacate; se vor evita consideraţiile prea generale sau repetarea unor fapte cunoscute. Ca dimensiune, partea introductivă să reprezinte cel mult a patra parte din volumul total al lucrării.

4.2.2. Partea experimentală va cuprinde expunerea lucrărilor efectuate, în modul cel mai clar, simplu şi concis posibil în vederea posibilităţii reproducerii după datele prezentate. Se recomandă ca rezultatele experimentărilor să fie date sub formă fie de tabele, fie de diagrame, dar nu sub ambele forme.

4.2.3. Interpretarea sau discuţia rezultatelor lucrării se va face printr-o expunere purtată la un înalt nivel ştiinţific, ţinîndu-se seamă de lucrările literaturii de specialitate mondiale din acest domeniu.

4.2.4. Se recomandă ca la sfîrşitul articolului să se introducă dacă este posibil concluzii rezumative asupra lucrării prezentate.

4.3. Nomenclatura trebuie să fie corespunzătoare, clară şi univocă şi să se conformeze cît mai exact cu putinţă regulilor pentru nomenclatura chimiei. În text este preferabil să se folosească numele substanţelor în loc de formule chimice [de exemplu peroxid de benzoil în loc de $(C_6H_5COO)_2$]; totuşi formulele tuturor substanţelor mai puţin bine cunoscute trebuie prezentate cel puţin o dată în articol. Să se evite utilizarea de denumiri codificate sau prin litere ale compuşilor.

4.4. Diagramele, figurile şi fotografiile vor fi desemnate „figuri". Ele vor fi numerotate în continuare, cu cifre arabe, indicîndu-se la marginea manuscrisului, pentru fiecare figură, locul aproximativ unde trebuie să apară în text. Legendele figurilor se vor scrie pe o foaie separată. Referirile de figuri se vor face prin numere, nu cu cuvintele „mai sus" sau „mai jos". Se recomandă ca numărul figurilor să fie cît mai redus posibil.

Figurile se vor desena pe foi separate cît mai clar şi explicit, în mărime dublă decît urmează să apară tipărite. Fotografiile se vor preda sub formă de copii pozitive, şi nu clişee. Pe verso se vor indica pe fiecare figură titlul articolului şi numele autorului.

4.5. Tabelele vor fi numerotate în continuare cu cifre arabe. Fiecare tabelă va avea un titlu explicativ. Dimensiunile tabelelor trebuie să corespundă formatului revistei. Unităţile folosite trebuie specificate explicit. Referirile la tabele se vor face după numere (ca la figuri).

4.6. Formulele care pot fi culese la tipărire vor fi bătute la maşină în text; cele care nu se pot culege tipografic şi deci necesită clişee trebuie desenate pe foi separate, cît mai clar posibil, indicîndu-se în manuscris locul unde trebuie introdus clişeul respectiv. Referirile din text la formule se pot face prin numere romane scrise între paranteze rotunde.

4.7. Prescurtările şi unităţile de măsură se vor nota conform STAS-urilor în vigoare şi indicaţiilor date în anexă.

5. *Indicaţiile bibliografice* vor fi numerotate în continuare în ordinea citării şi notate în text prin cifre corespunzătoare, în paranteze pătrate.

5.1. Citarea articolelor de revistă trebuie să cuprindă: numele tuturor autorilor cu iniţiala prenumelui (înaintea ultimului autor se va scrie: şi), titlul periodicului prescurtat (după ultima ediţie de la List of Periodicals Abstracted by Chemical Abstracts), numărul volumului (tomului), în cifre arabe, subliniat, numărul de ordine al numărului periodicului, anul apariţiei şi pagina la care începe, precedată de prescurtarea p.

În cazul cînd referinţa nu a fost citită în original, se va indica după ea şi revista de referate care a fost consultată.

5.2. Citarea textelor din cărţi sau tratate trebuie să cuprindă: numele tuturor autorilor cu iniţiala prenumelui, titlul cărţii, numărul ediţiei în cifre arabe, editura, numărul volumului (tomului) subliniat, localitatea unde a fost editată cartea, anul apariţiei, pagina (sau paginile) la care se face referirea, precedată de prescurtarea p.

5.3. Citarea patentelor trebuie să cuprindă: autorul sau firma, ţara şi numărul patentului, data şi revista de referate.

6. *Un rezumat*, de 10—15 rînduri dactilografiate, al conţinutului, care va reflecta cît mai fidel, într-o formă concisă şi clară, scopul şi conţinutul lucrării, va fi predat pe o foaie separată (numai pentru articole).

7. *Numele, adresa* şi *numărul de telefon* al autorului articolului delegat să ducă discuţiile cu redacţia şi să semneze pentru „bun de tipar" vor fi indicate, de asemenea, pe o foaie separată.

Pentru modificări redacţionale esenţiale pe manuscrise redacţia va cere aprobarea autorilor. Aceştia vor primi, în orice caz, articolul lor, în formă culeasă pentru corecturi tipografice de „bun de tipar". Corecturile trebuie efectuate după STAS 1032-59 „Corecturi tipografice". Autorii au dreptul să modifice numai greşeli tipografice sau erori; nu se va ţine seamă de modificări stilistice. Materialul corectat trebuie restituit redacţiei Revistei de Chimie în decurs de cel mult două zile.

Materialele destinate publicării vor fi trimise pe adresa: **Centrul de documentare al industriee chimice şi petroliere — REVISTA DE CHIMIE, Bd. N. Bălcescu, 16, Sector I, Bucureşti.**

ANEXĂ

# UNITĂȚI DE MĂSURĂ ȘI CONSTANTE FIZICO-CHIMICE

1. Chimia, chimia fizică și fizica chimică sub aspectul lor fundamental, sînt științe experimentale în sensul că teoria este controlată de experiență; dezvoltarea lor depinde de compararea între rezultatele calculate pe cale teoretică și rezultatele măsurărilor experimentale, sau între rezultatele obținute în serii diferite de experiențe.

Valoarea rezultatelor măsurărilor experimentale este determinată prin metoda statistică care stabilește numărul de experiențe pentru obținerea unei anumite precizii, prin eliminarea erorilor statistice. Cu mult mai dificilă este conducerea experienței pentru obținerea unor rezultate fără erori sistematice, provenite din factorii externi sau proprii sistemului studiat. Aceste erori nu sînt eliminate, în general, prin repetarea determinărilor, stabilirea erorilor sistematice proprii sistemului făcîndu-se prin metoda de programare în timp a experiențelor, care le transformă în erori accidentale; eliminarea erorilor sistematice, datorite interacțiunilor cu mediul este realizată de la caz la caz, prin: izolarea mecanică, izolarea termică, izolarea magnetică și electrică. Limitarea sensibilității măsurătorii depinde de aparatura folosită; trebuie să se remarce în acest sens importanța sgomotului de fond datorită fluctuațiilor termice și naturii corpusculare a materiei, electricității și radiației, precum și limitarea datorită „nedeterminării" proprii mecanicii cuantice, care arată că nu este posibilă o definire simultană și exactă a variabilelor corespunzătoare unor perechi canonice, ca: energie-timp, coordonată de poziție — cantitate de mișcare.

2. Din această cauză reprezentarea mărimilor, care intră în ecuațiile chimiei și chimiei fizice, ingineriei chimice, trebuie făcută într-un mod care să asigure compararea cu alte determinări și înlocuirea cu valorile constantelor admise. După cum se știe ecuațiile care reprezintă legile chimiei și chimiei fizice sînt de forma generală;

$$f(x, y, \ldots) = 0$$

în care: $x$, $y$,... sînt valorile mărimilor care intervin în aceste legi. Numărul ecuațiilor de definiție a acestor mărimi este mai mic decît numărul mărimilor, mai corect decît numărul speciilor de mărimi de o anumită natură, deoarece o parte din acestea sînt introduse prin analiza experiențelor, fiind caracterizate prin anumite proprietăți obiective și în cadrul teoriei utilizate, nu pot fi reprezentate prin alte mărimi impuse inițial. Aceste mărimi, denumite mărimi primitive, corespund unui conținut fizic nou și nu pot fi introduse decît prin experiență. Un grup de „mărimi fundamentale" alese dintre mărimile primitive constituie un *sistem de dimensiuni*, iar ansamblul de unități fundamentale și derivate (derivate în sensul definirii prin unitățile fundamentale) poartă denumirea de *sistem de unități*.

3. Prin recomandarea conferinței a XI-a generale de măsuri și greutăți (Paris, 1960) și prin adoptarea de diferitele organizații internaționale de standardizare (I.S.O. = organizația internațională de standardizare; C.E.I. = comisia electrotehnică internațională; U.I.F.P.A.= Uniunea internațională de fizică pură și aplicată; U.I.P.A.C. = Uniunea internațională de chimie pură și aplicată; O.I.M.L. = Organizația internațională de metrologie legală s-a introdus și în Republica Socialistă România (H.C.M. 550/30 august 1961 STAS — 737—62), sistemul internațional S.I. ca singurul sistem de unități legal. Unitățile de măsură care nu fac parte din S.I., dar sînt folosite pe scara intensă în practică sînt „unități tolerate" (minut, ora, tonă, mol. etc.). Pentru o listă completă a unităților folosite în chimie autorul va folosi manualul inginerului chimist vol. I, cap. III în curs de apariție la Editura tehnică. În continuare se prezintă într-o formă restrînsă principalele unități de măsură recomandate, precum și valorile constantelor corespunzătoare celor mai recente măsurări.

După cum s-a menționat, lucrările științifice și tehnice se vor baza pe aceste unități de măsurare și pe valorile constantelor, admise în prezent ca cele mai exacte, pentru o uniformizare și o comparație imediată a rezultatelor. Pe de altă parte trebuie să se remarce că sistemul S.I. îndeplinește condițiile necesare unei largi folosiri: practic, coerent, general și absolut. Tabela 1 conține mărimile și unitățile fundamentale ale sistemului internațional S.I.

Metrul (m) este unitatea de lungime egală cu 1650763,73 lungimi de undă în vid, a radiației care corespunde tranziției

**Tabela 1**

MĂRIMILE ȘI UNITĂȚILE FUNDAMENTALE ALE SISTEMULUI INTERNAȚIONAL S.I.

| Mărimea | Unitatea | Simbolul |
|---|---|---|
| Lungime | metru | m |
| Masă | kilogram | kg |
| Timp | secundă | s |
| Intensitatea curentului electric | amper | A |
| Temperatura termodinamică | grad Kelvin | °K |
| Intensitatea luminoasă | candela | cd |

atomului de Kripton 86, între nivelurile 2 $p_{10}$ și $5d_5$ (linia portocalie a kriptonului) sursa de radiații fiind răcită cu azot lichid.

Kilogramul (kg) este unitatea de masă egală cu masa kilogramului internațional de platin-iridiu (10% ) adoptat în anul 1889 de Conferința generală de măsuri și greutăți (Sèvres, Paris).

Secunda (s) este unitatea de timp și este egală cu fracțiunea 1/31556925,9747 din anul tropic pentru anul 1900 ianuarie 0, la orele 12 ale timpului efemeridelor. Noua definiție a secundei corespunde preciziei de măsurare a timpului cu generatoarele de frecvență cu cuarț sau cu absorbția de rezonanță (de exemplu în spectrul amoniacului). Definirea secundei se poate face prin

**Tabela 2**

SCARA PRACTICĂ INTERNAȚIONALĂ DE TEMPERATURĂ

| Punct fix de referință | Temperatura, $t_{int}$ °C |
|---|---|
| Temperatura de fierbere a oxigenului la 1 at | —182,97 |
| Punctul triplu al apei (echilibrul între apă lichidă, gheață și vapori de apă) | 0,01 |
| Temperatura de fierbere a apei la 1 at | 100 |
| Temperatura de fierbere a sulfului la 1 at | 444,6 |
| Obs. Recomandabil temperatura de topire a zincului la 1 at | 419,505 |
| Temperatura de topire a argintului la 1 at | 960,8 |
| Temperatura de topire a aurului la 1 at | 1 063 |

frecvența unor tranziții între două niveluri energetice atomice: astfel, despicarea hiperfină în maserul de hidrogen are o frecvență foarte exact determinată de $\nu = 1420405751,800 \pm 0,028\ s^{-1}$ (Hz), sau transziția între cele două niveluri hiperfine $F = 4$, $M_F = 0$ și $F = 3$ $M_F = 0$ a stării fundamentale $^2S^1/_2$ a atomului de cesiu 133, care are frecvența $\nu = 9192631770\ s^{-1}$ (Hz).

Amperul (A) este unitatea de intensitate corespunzătoare unui curent electric constant care trecînd prin doi conductori rectilinii, paraleli, de lungime infinită și de secțiune neglijabilă, așezați în vid la o distanță de un metru unul de altul are ca efect apariția unei forțe de $2.10^{-7}$ kg m $s^{-2}$ (Newton) pe metru de lungime.

Gradul Kelvin (°K) este unitatea de măsură a temperaturii pe scara termodinamică a temperaturii în care s-a atribuit pentru punctul triplu al apei T = 273,16°K. Temperatura în grade Celsius ($t_{int}$ °C) este determinată din temperatura termodinamică (absolută) prin relația:

$$t_{int}\,°C = T°K - 273,15$$

**Tabela 3**

UNITĂŢI FUNDAMENTALE, SUPLIMENTARE ŞI DERIVATE ÎN SISTEMUL S.I.

| Nr. crt. | Denumirea mărimii | Simbolul mărimii | Dimensiunea mărimii | Dimensiunea unităţii de măsură | Simbolul unităţii de măsură |
|---|---|---|---|---|---|
| | | *unităţi fundamentale* | | | |
| 1 | lungime | l | L | metru | m |
| 2 | masă | m | M | kilogram | kg |
| 3 | timp | t | T | secundă | s |
| 4 | intensitate de curent electric | i | I | amper | A |
| 5 | temperatură termodinamică | T | $\theta$ | grad Kelvin | °K |
| 6 | intensitate luminoasă | I | J | candelă | cd |
| | | *unităţi suplimentare* | | | |
| 7 | unghi plan | | — | radian | rad |
| 8 | unghi solid | | — | steradian | sr |
| | *Mărimi geometrice* | *unităţi derivate* | | | |
| 9 | arie | A, (S) | $L^2$ | metru pătrat | $m^2$ |
| 10 | volum, capacitate | V | $L^3$ | metru cub | $m^3$ |
| | *Mărimi mecanice* | | | | |
| 11 | frecvenţă | f | $T^{-1}$ | hertz | Hz |
| 12 | viteză | v | $LT^{-1}$ | metru pe secundă | m/s |
| 13 | viteză unghiulară | $\omega$ | $T^{-1}$ | radian pe secundă | rad./s |
| 14 | acceleraţie | a | $LT^{-2}$ | metru pe secundă la pătrat | $m/s^2$ |
| 15 | acceleraţie unghiulară | $\varphi$ | $T^{-2}$ | radian pe secundă la pătrat | $rad./s^2$ |
| 16 | masă de volum (densitate) | $\rho$ | $L^{-3}M$ | kilogram pe metru cub | $kg/m^3$ |
| 17 | forţă | F | $LT^{-2}M$ | newton | N |
| 18 | presiune (tensiunea mecanică) | P | $L^{-1}T^{-2}M$ | newton pe metru pătrat | $N/m^2$ |
| 19 | lucru mecanic | L | $L^2T^{-2}M$ | joule | J |
| 20 | energie | W, E | | | |
| 21 | putere | P | $L^2T^{-3}M$ | watt | W |
| 22 | viscozitate dinamică | $\eta$ | $L^{-1}T^{-1}M$ | newton secundă pe metru pătrat | $Ns/m^2$ |
| 23 | viscozitate cinematică | $\nu$ | $L^2T^{-1}$ | metru pătrat pe secundă | $m^2/s$ |
| | *Mărimi electrice şi magnetice* | | | | |
| 24 | cantitatea de electricitate | Q | TI | coulomb | C |
| 25 | tensiune electrică, diferenţă de potenţial | U | $U = \frac{P}{I}$ | | |
| 26 | forţă electromotoare, tensiune electromotoare | E $\bar{\varepsilon}$ | $L^2T^{-3}MI^{-1}$ | volt | V |
| 27 | intensitate de cîmp electric | E, | $LT^{-3}MI^{-1}$ | volt pe metru | V/m |
| 28 | rezistenţă electrică | R | $L^2T^{-3}MI^{-2}$ | ohm | $\Omega$ |
| 29 | capacitate electrică | C | $L^{-2}T^4M^{-1}I^2$ | farad | F |
| 30 | intensitatea cîmpului magnetic | H | $L^{-1}I$ | amper pe metru sau aspiră/m | A/m (Asp/m) |
| 31 | flux de inducţie magnetică | $\Phi$ | $L^2T^{-2}MI^{-1}$ | weber | Wb |
| 32 | inductanţa | L | $L^2T^{-2}MI^{-2}$ | henry | H |
| 33 | inducţie magnetică | B | $T^{-2}MI^{-1}$ | tesla | T sau $\frac{Wb}{m^2}$ |
| 34 | putere activă | P | $L^2T^{-3}M$ | watt | W |
| 35 | putere aparentă | $P_a$ | $L^2T^{-3}M$ | volt-amper | VA |
| 36 | putere reactivă | $P_r$ | $L^2T^{-3}M$ | var | var |
| 37 | rezistivitate | $\rho$ | $L^2T^{-3}MI^{-2}$ | ohm. metru | $\Omega$ m |
| 38 | conductanţa | G | $L^{-2}T^3M^{-1}I^2$ | siemens sau amper pe volt | S |
| 39 | conductivitate (conductibilitate specifică) | $\gamma$, K | $L^{-3}T^3M^{-1}I^2$ | siemens pe metru | S/m |
| | *Mărimi termice* | | | | |
| 40 | cantitatea de căldură | Q | $L^2T^{-2}M$ | joule | J |
| 41 | capacitate calorică | C | $L^2T^{-2}M\theta^{-1}$ | joule pe grad | J/grd |
| 42 | căldura specifică | c | $L^2T^{-2}\theta^{-1}$ | joule pe kilogram grad | J/kg grd |
| 43 | entropie | S | $L^2T^{-2}M\theta^{-1}$ | joule pe grad Kelvin | J/°K |
| 44 | entropie specifică | s | $L^2T^{-2}\theta^{-1}$ | joule pe kilogram grad Kelvin | J/°K kg |
| 45 | energie internă | U | | | |
| 46 | energie liberă | F | $L^2T^{-2}M$ | joule | J |
| 47 | entalpie | H | | | |
| 48 | entalpie liberă | G | | | |
| 49 | entalpie (valori specifice) | | $L^2T^{-2}$ | joule pe kilogram | J/kg |
| 50 | flux termic | $\varnothing_t$ | $I^2T^{-3}M$ | watt | W |
| 51 | gradient de temperatură | grad T | $L^{-1}\theta$ | grad pe metru | $\frac{grd}{m}$ |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 52 | densitate de flux termic | q | $T^{-3}M$ | watt pe metru pătrat | $\frac{W}{m^2}$ |
| 53 | conductibilitate termică | $\lambda$ | $LT^{-3}M^{-1}$ | watt pe metru-grad | $\frac{W}{m\ grd}$ |
| 54 | coeficient de transfer caloric | $\alpha$ | $T^{-3}M^{-1}$ | watt pe metru pătrat-grad | $\frac{W}{m^2 grd}$ |
| | *Mărimi radiometrice* | | | | |
| 55 | energie transmisă (doza absorbită integral) | $E_s$ | $L^2T^{-2}M$ | joule | J |
| 56 | doza absorbită | D | $L^2T^{-2}$ | joule pe kilogram | J/kg 1 rad = $10^{-2}$ J/kg |
| 57 | debitul dozei absorbite | d, $\delta$ | $L^2T^{-3}$ | watt pe kilogram | W/kg, 1 $\frac{rad}{s} = 10\ \frac{^{-2}W}{kg}$. |
| 58 | expunere (doza de ionizare) | X ($\Delta$) | $TM^{-1}I$ | coulomb pe kilogram | C/kg. 1R (röntgen) = $= 3{,}58 \cdot 10^{-4}$ C/kg |
| 59 | debitul expunerii | x ($\delta$) | $M^{-1}I$ | coulomb pe kilogram secundă | C/kg s 1 $\frac{R}{s} = 3{,}58 \cdot 10^{-4}$ C/skg |
| 60 | activitate | A D | $T^{-1}$ | număr de transformări pe secundă | 1/s 1 c (curie) = $3{,}7 \cdot 10^{10-1}_{s}$ C/kg s |
| 61 | echivalentul dozei (doza biologică) | (B) | $L^2T^{-2}$ | joule pe kilogram | J/kg 1 rem = $10^{-2}$ j/kg |

observîndu-se că temperatura de topirea gheţei (apă cu aer la 1 atm) este de 0,0000 ± 0,0002°C. Scara internaţională practică de temperatură se bazează pe şase temperaturi reproductibile (tabela 2) (puncte fixe de referinţă) alese convenţional, precum şi pe ecuaţii de interpolare pentru determinarea temperaturii cu diferite mijloace etalon de măsurare (termocupluri, termometre cu rezistenţă, pirometre optice *).

Candela (cd) este intensitatea luminoasă emisă normal, la temperatura de solidificare a platinei la presiunea atmosferică normală, (101 325 neuton/m² de către un radiator integral (corp negru) cu suprafaţa de 1/600 000 m². Tabela 3 conţine cîteva unităţi de măsură S. I. utilizate frecvent în lucrările curente de laborator şi tehnologice *).

4. În toate sistemele de unităţi de măsură se utilizează, în afară de unităţile fundamentale, anumiţi multipli şi submultipli; numele acestora este format din numele unităţilor fundamentale la adăugarea prefixelor din tabela 4**.

**Tabela 4**

PREFIXELE MULTIPLILOR ŞI SUBMULTIPLILOR DE MĂSURĂ ÎN SISTEMUL ZECIMAL

| Prefix | Multipilcator pentru unitatea de măsură | | Simbol |
|---|---|---|---|
| atto | $10^{-18}$ | 0,000 000 000 000 000 001 | a |
| femto | $10^{-15}$ | 0,000 000 000 000 001 | f |
| pico | $10^{-12}$ | 0,000 000 000 001 | p |
| nano | $10^{-9}$ | 0,000 000 001 | n |
| micro | $10^{-6}$ | 0,000 001 | $\mu$ |
| mili | $10^{-3}$ | 0,001 | m |
| centi | $10^{-2}$ | 0,01 | c |
| deci | $10^{-1}$ | 0,1 | d |
| deca | $10^{1}$ | 10 | da |
| hecto | $10^{2}$ | 100 | h |
| kilo | $10^{3}$ | 1 000 | k |
| mega | $10^{6}$ | 1 000 000 | M |
| giga | $10^{9}$ | 1 000 000 000 | G |
| tera | $10^{12}$ | 1 000 000 000 000 | T |

5. În chimie, chimia fizică, fizica chimică, ingineria chimică se utilizează, ca unitate de cantitate, molul definit ca o cantitate de substanţă care conţine un număr de particule elementare (atomi, molecule, ioni, electroni sau grupuri de cantităţi corespunzătoare unei anumite formule chimice) egale cu numărul de atomi în 12 g de nuclid carbon 12 ($^{12}C$). Tabela 5 conţine

**Tabela 5**

UNITĂŢI DE MASĂ CHIMICE

| Unitate | Simbol | Definiţie |
|---|---|---|
| atom-gram | atom-g | un număr de grame dintr-un element egal cu masa atomică |
| mol (molecula gram) | mol | un număr de grame dintr-o substanţă egal cu masa sa moleculară |
| echivalent-gram | val (echiv.-g) | un număr de grame dintr-o substanţă egal cu masa sa echivalentă |

unităţile chimice de cantitate de substanţă. Toate mărimile extensive sînt raportate în chimie la un mol de substanţă.

6. Constantele fizico-chimice (dimensionale sau adimensionale *) au o importanţă deosebită: este suficient să se amintească numărul lui Avogadro, viteza luminii, constanta lui Planck, sarcina electronului etc. Trebuie remarcat faptul că precizia măsurărilor actuale creşte foarte mult şi se poate afirma că fiecare nouă măsurătoare aduce o nouă precizare în valorile constantelor: astfel, valoarea determinată a vitezei lumininii ($c$) s-a modificat relativ mult în ultimii o sută de ani, ajungîndu-se în prezent la precizia de $\pm 2.10^4$ cm $s^{-1}$ (tabela 7). Invarianţa acestor mărimi constante, constituie un aspect esenţial al cunoaşterii universului; valorile constantelor au fost determinate prin metode diferite, directe şi indirecte, şi concordanţa rezultatelor reprezintă un argument al teoriilor respective. Dificultăţile experimentale de determinare exactă a constantelor sînt numeroase şi importante, în general, măsurările cu o precizie de peste un milion sînt greu de realizat. Este suficient să se reamintească metodele de determinare a sarcinii electronului: M i l l i k a n, în anul 1912 a determinat această constantă cu o precizie de parte la cîteva

* Manualul inginerului chimist ediţia a II-a, în curs de apariţie.

** Denumirile se scriu fără liniuţă, iar simbolurile fără punct de exemplu (STAS 2 100-51): ns pentru nanosecundă şi GW pentru gigawate.

*) Manualul inginerului chimist ediţia a II-a I (în curs de apariţie).

**Tabela 6**

VALORILE CONSTANTELOR DEFINITE *

| Constanta | Simbolul | Valoarea definită exact 1963 | Valoarea admisă 1952 |
|---|---|---|---|
| 1 Unitatea unificată de masa atomică | (uma) | $\frac{1}{12}$ din masa atomului 12C<br>$(1{,}66043 \pm 0{,}00007).10^{-24}$ g.$10^{-27}$ kg | |
| 2 Mol | mol | Cantitatea de substanţă cu o anumită formulă chimică, care conţine un număr egal de unităţi formulare (atomi, molecule, ioni, electroni, sau alte mărimi) cu numărul de atomi din exact 12 g de nuclid pur 12C | |
| 3 Acceleraţia standard a gravităţii (normală) la 45° latitudine şi nivelul mării | g, $g_n$ | 980, 665 cm $s^{-2}$ = 9,80665 $ms^{-2}$ | egal |
| 4 Atmosfera normală | atm (at) | 1.013.250 dyn $cm^{-2}$ = 101325$Nm^{-2}$ | egal |
| 5 Temperatura absolută a punctului triplu al apei** | $T_{to}$ | 273,16°K | 273,17°K |
| 6 Caloria termochimică | cal | 4,184 J | 4,1840 J |
| 7 Caloria internaţională | cal IT | 4,1868 J | 4,18674 J |
| 8 Inch (S.U.A.) | in | 2,54 cm = 0,0254 m | 2,54000508 cm |
| 9 Pund (av) | lb | 453,59737 g = 0,45359237 kg | 453,5924277 g |
| 10 Litrul | l | 1 000 $cm^3$ = 0,001 $m^3$ | 1000,028 ± 0,004 $cm^3$ |
| 11 Angstrom *** | Å | 1:6 438,4696 λ roşu Cd ($\approx 10c^{-8}$m) | |

* Pentru metru, kilogram, secundă.
** Temperatura punctului triplu—temperatura de cristalizare = 0,0100 ± 0,0001°k (se referă la echilibrul $H_2O$ (s)$\rightleftarrows H_2O$ (1) saturat cu aer la 1 atm).
*** 1000 UX (unităţi X) = 1,00202 ± 0,00003 Å.

**Tabela 7**

VALORILE CONSTANTELOR FUNDAMENTALE

| | Constanta | Simbol | Valoarea 1963 | Valoarea 1952 |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Viteza luminii în vid | $c$ | (2,997925 ± 0,000002) $10^{10}$cm $s^{-1}$ $10^8$m $s^{-1}$ | 2,997902 ± 0,000013 · $10^{10}$cm. $s^{-1}$ |
| 2 | Numărul lui Avogadro* | $N$ | (6,02252 ± 0,00028) · $10^{23}$ $mol^{-1}$ $10^{26}$$kmol^{-1}$ | (6,02380 ± 0,00016) · $10^{23}$ $mol^{-1}$ |
| 3 | Constanta lui Faraday | $F$ | 96 487,3 ± 1,6 C $val^{-1}$<br>9,64873 ± 0,00016 u.e.m.$mol^{-1}$ | 96 493,1 ± 1,0 |
| 4 | Constanta Planch | $h$ | (6,6256 ± 0,0005) · $10^{-27}$ ergs $10^{-34}$ Js | (6,62377 ± 0,00027) · $10^{-27}$ ergs |
| 5 | Produsul presiune-volum pentru 1 mol gaz la 0°C şi presiunea zero (gaz perfect) (Vm) | $(pV)^{p=0}_{T0°C}$ | 2 271,06 ± 0,12 J $mol^{-1}$<br>22 413,6 ± 1,2 $cm^3$ atm $mol^{-1}$ | 2 271,16 ± 0,04<br>22 414,6 ± 0,4 |
| | *Numărul Loschmidt | $n_o = \frac{N}{V_m}$ | (2,68702 ± 0,00008) $10^{19}$$cm^{-1}$ | |

mii, dar în cazul determinărilor celor mai exacte cunoscute, precizia de o parte la o sută de mii, a fost obţinută prin combinarea unor diferite metode ca valoarea constantelor: structură fină, (Sommerfeld), raportul giromagnetic al protonului, constanta lui Faraday momentul magnetic al protonului, magnetonul Bohr.

Se observă că trecerea la o precizie cu un ordin de mărire mai mare necesită un număr descris de măsurări, care influenţează pozitiv sau negativ asupra erorii finale. Numai constanta universală de gravitaţie G = (6,670 ± 0,006) $10^{-11}$ $Nm^2$ $kg^{-2}$ = (6,670 ± 0,006) $10^{-8}$ $cm^3$ $g^{-1}$ $s^{-2}$ (dyn $cm^2$ $g^{-2}$ este determinată independent de alte constante şi din această cauză

**Tabela 8**

VALORILE CONSTANTELOR DERIVATE

| Nr. crt. | Constanta | Simbolul | Valoarea 1963 | Valoarea 1952 |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Sarcină elementară | $e = \frac{F}{N}$ | $(4{,}80298 \pm 0{,}00020).10^{-10}$ $cm^{3/2}$ $g^{1/2}s$(ues)<br>$(1{,}60210 \pm 0{,}00007) . 10^{-19}$C | $(4{,}802232 \pm 0{,}000110)\ 10^{-10}$ |
| 2 | Constanta gazului perfect | $R = \frac{(p.v)^{p=0}_{T0°C}}{T0°C}$ | (8,31433 ± 0,00044) J grd$^{-1}$ mol$^{-1}$<br>(1,98717 ± 0,00011) cal. grd$^{-1}$ mol$^{-1}$ | (8,31439 ± 0,00034)<br>(1,98719 ± 0,00008) |
| 3 | Constanta Boltzmann | $k = \frac{R}{N}$ | $(1{,}38054 \pm 0{,}00009) . 10^{-16}$ erg grd$^{-1}$<br>$(1{,}38054 \pm 0{,}00009) . 10^{-23}$ J. grd$^{-1}$ | $(1{,}380257 \pm 0{,}000067) . 10^{-16}$ |
| 4 | Constanta lui Einstein (dinec. $E = mc^2$) | $c^2 = Y$ | $(8{,}987554 \pm 0{,}000018) . 10^{13}$ J. g$^{-1}$<br>$(2{,}148076 \pm 0{,}000004) . 10^{13}$ cal. g$^{-1}$ | $(8{,}9874156 \pm 0{,}000081) . 10^{13}$<br>$(2{,}148044 \pm 0{,}000019) . 10^{13}$ |
| 5 | Constanta din relația număr de undă energie (E = Nhc) | $Z = Nhc$ | (11,96255 ± 0,00038) J. cm mol$^{-1}$<br>(2,85912 ± 0,00009) cal cm mol$^{-1}$ | (11,96171 ± 0,00026)<br>(2,858917 ± 0,000062) |

precizia este de cîteva ordine mai mici decît în cazul constantelor atomice. Pe măsura dezvoltării cunoștințelor și în același timp a perfecționării tehnicii măsurărilor, se stabilesc noi relații între constantele principale ale fizicii și chimiei, care ar permite o analogie dintre ansamblul de constante și o rețea, cu mai multe dimensiuni, formată din resorturi elastice; lungimea unui resort reprezintă valoarea măsurată a fiecărei relații, și întinderea resortului elastic corespunde intervalului de încredere a acestei măsurări, iar problema esențială constă în determinarea coordonatelor fiecărui nod al rețelei, care corespunde unei constante. Analogia are avantajul interpretării influenței importante a exactității determinărilor unei constante asupra valorii altei constante din rețea. În mod obișnuit pentru determinarea valorilor celor mai posibile se aplică calculul statistic ca metoda celor mai mici pătrate, care corespunde minimului de energie a rețelei de constante.

Tabelele 6, 7 și 8 conțin volorile celor mai importante constante, care intră în calculele chimiei fizicii și domeniilor lor înrudite. Constantele au fost clasificate în trei categorii.

*a)* valorile constantelor definite sînt conținute în tabela 6 la care trebuie bineînțeles adăugate defiinițiile metrului, kilogramului și secundei, unitățile fundamentale din sistemul S.I., respectiv definiția centimetrului, gramului și a secundei, unitățile fundamentale din sistemul C.G.S.

*b)* valorile constantelor fundamentale sînt conținute în tabela 7.

*c)* valorile constantelor derivate cele mai importante sînt conținute în tabela 8.

Toate tabelele conțin valorile admise actualmente pentru constantele exprimate în sistemul C.G.S. și S.I., cu indicarea intervalului de încredere al rezultatului determinărilor experimentale. (pentru transformări în diferite unități străine Manualul inginerului chimist ediția a II-a, loc. cit.).

# RECENZII

MUNTEANU ST., RUSESCU V.: **Aparate de măsură și control și elemente de automatizare în industria chimică.** Editura Didactică și Pedagogică, București, 1968, 160 p.

O carte de nivel mediu care prin modul în care tratează problemele legate de aparatura de măsură și control din industria chimică interesează mult operatorii și tehnicienii ce lucrează în acest sector. Lucrarea cuprinde într-o formă clară și ușor accesibilă elementele de bază și principiile de funcționare a aparatelor pentru măsura și controlul presiunii, debitului de fluide, nivelului, temperaturii, analizei de gaze și soluții, care sînt principalele mărimi măsurate în industria chimică. Se insistă asupra principiilor de funcționare a aparatelor de diverse tipuri folosite pentru măsurări în uzinele și laboratoarele chimice, ceea ce servește nu numai pentru cunoașterea aparatului ci și pentru aprecierea posibilităților de folosire în anumite condiții de lucru reale. Atenția acordată tipurilor moderne de aparate, care se disting prin precizie, constanța sensibilității, rezistență la funcționare îndelungată și în anumite cazuri în medii dificil de controlat, trebuie apreciată.

Autorii s-au ocupat de o introducere în domeniul automatizării, prezentînd principalele elemente componente ale dispozitivelor de automatizare: traductoare, elemente de comparație, regulatoare și elemente de execuție.

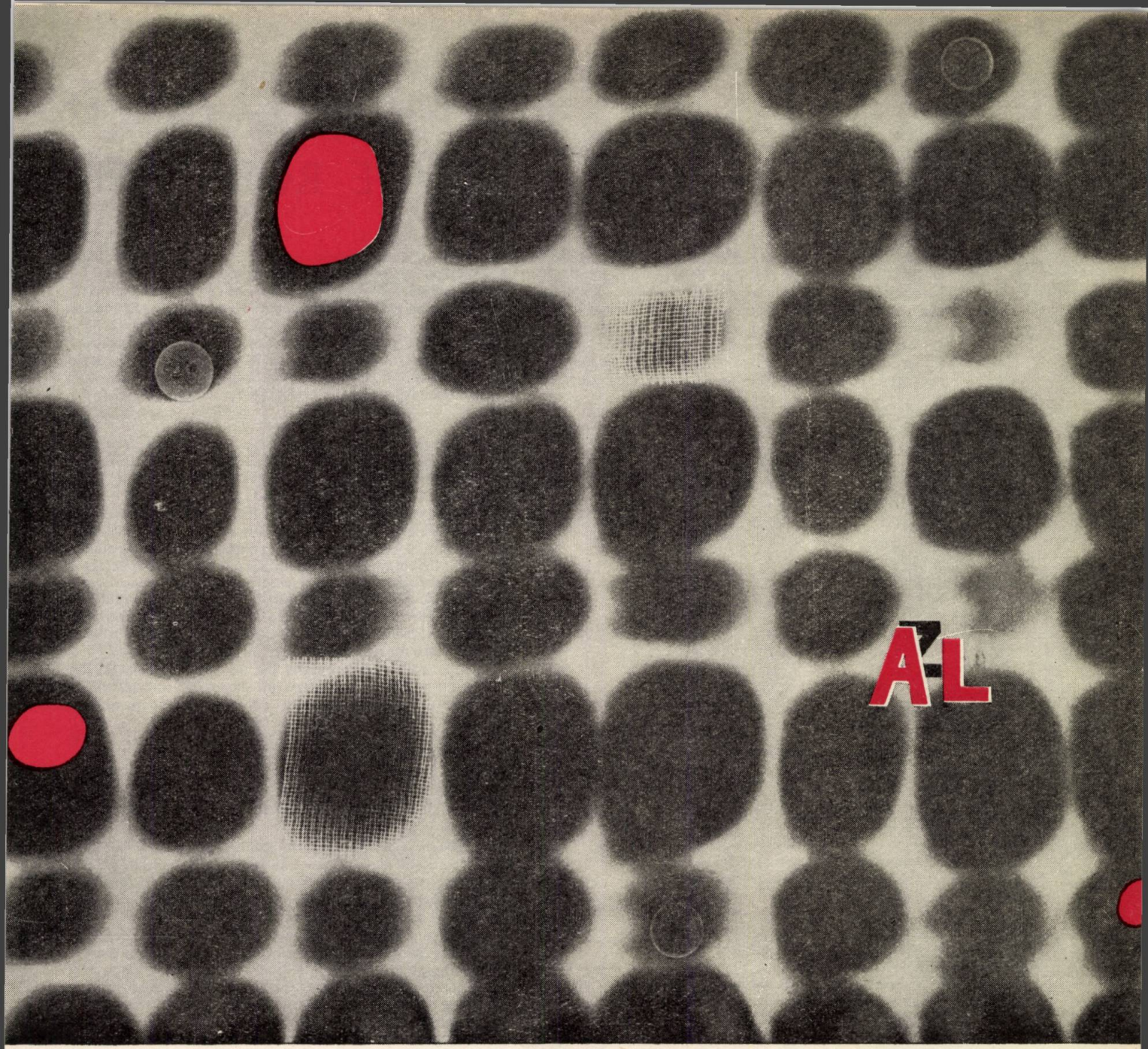
Fără a avea altă pretenție decît o inițiere asupra automatizărilor în instalațiile din industria chimică sînt prezentate mai pe larg diverse tipuri de traductoare și de regulatoare, în care cazuri se dau multe detalii constructive.

Insistînd asupra aparatelor moderne de măsură și control folosite în industria chimică, cartea aduce o contribuție pentru ridicarea nivelului profesional a operatorilor noștri chimiști.

REVISTA DE CHIMIE, organ al Ministerului Industriei Chimice și al Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor din Republica Socialistă România (C.N.I.T.). Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere. Redacția: București, Bd. N. Bălcescu nr. 16, Sectorul I, telefon 16.78.78. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere, telefon 14.72.10/184, Bd. N. Bălcescu nr. 16, cont 640 301. 13 Banca Națională a Republicii Socialiste România. Filiala Sector I, București. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 8. Taxele poștale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 10/50/1968.

Tiparul executat la Întreprinderea poligrafică „ARTA GRAFICĂ", Calea Șerban Vodă nr. 133–135, București

Index 43404




# COMBINATUL CHIMIC

# Craiova

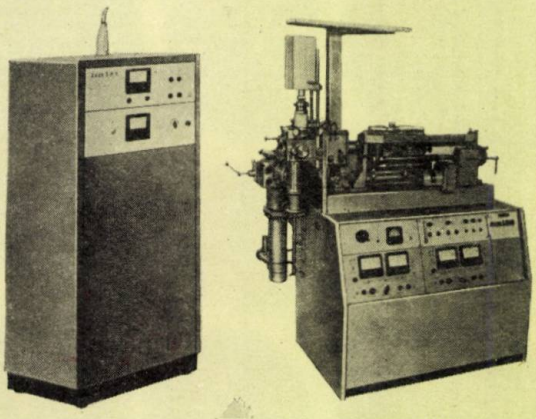
produce:

- OXIGEN TEHNIC:
  tip 99 min. 99% vol. oxigen
  tip 98 min. 98% vol. oxigen
  tip 97 min. 97% vol. oxigen
- AZOT COMPRIMAT:
  calitatea I — min. 99,8% vol. azot
  calitatea II — min. 97,5% vol. azot
- AZOTAT DE AMONIU:
  îngrășământ agricol granulat, conținut în azot: min. 34,5%
  umiditate: max. 1%
- AMONIAC TEHNIC:
  calitatea I — min. 99,8% amoniac
  calitatea II — min. 99,6% amoniac
- APE AMONIACALE:
  tip 25 — min. 25% amoniac
  tip 20 — min. 20% amoniac
- UREE GRANULATĂ ÎNGRĂȘĂMÎNT
  tip I min. 46% azot
- UREE FURAJERĂ
  tip II min. 46% azot
- UREE TEHNICĂ
  tip III 46% azot
- CATALIZATOR pentru sinteza amoniacului pe bază de fier cu adaosuri de promotori: $Al_2O_3$, $K_2O$, $CaO$ și $SiO_2$
- CATALIZATOR pentru conversia oxidului de carbon pe bază de fier promotat cu oxid de crom
- CATALIZATOR pentru conversia metanului pe bază de nichel pe suport de aluminiu

# NOI APARATE ROENTGEN

Analizele roentgen, structurală și spectrală, ca metode nedistructive, se folosesc pe scară largă într-o serie de domenii ale științei și tehnicii: fizica corpului solid, chimie, metalurgie, mineralogie, biologie etc. Difractometrele, spectrometrele și cuantometrele roentgen devin instrumente necesare în procesele de creare de noi polimeri, aliaje suprarefractare, materiale semiconductoare, în cercetarea biologică, la producția de ciment, îngrășăminte minerale, în industria minieră etc.

În cele ce urmează se prezintă unele realizări constructive originale produse în Uniunea Sovietică, de exemplu: spectrometrul monocromator RSM-500 (PCM-500), roentgendifractometrul telecomandat DRD-4 (ДРД94) aparatele roentgen microfocale (cu focar de dimensiuni foarte mici) ARS-4M și MIR-1 (АРС-4М și МИР-1) și aparatul radioroentgen RADA-2 (РАДА-2).



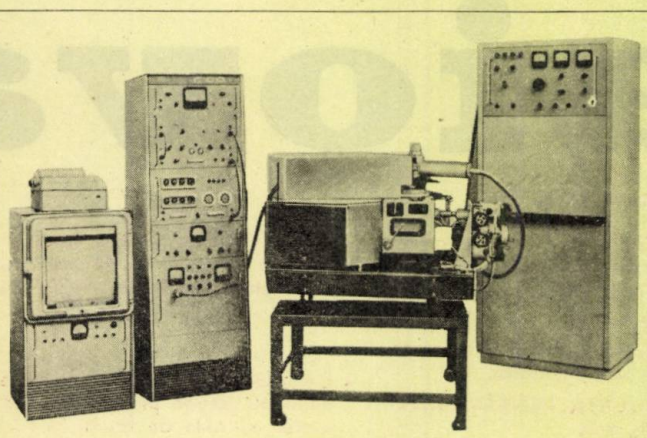
Roentgensp ectrometru monocromoto PCAA-500.

SPECTROMETRUL MONOCROMATOR (roentgen-spectrometru) RSM-500.

Roentgenspectrometrul monocromator RSM-500 este destinat pentru cercetarea spectrelor de emisie și absorbție în domeniul de lungimi de undă cuprins între 20 și 500 Å, domeniu din ce în ce mai important în prezent în legătură cu analiza elementelor ușoare, începînd de la beriliu (cercetări cosmice, structura energetică a solidului).

Aparatul este un spectrometru cu rețea de difracție. în vid, cu înregistrare de ionizare, realizată fie prin trecerea radiației roentgen printr-un contor proporțional, fie folosind fotomultiplicatoare (cu multiplicare prin emisie electronică secundară) de tip deschis. Sursa de radiație o constituie un tub roentgen, cu anod rotitor, răcit cu apă; se prevede și posibililitatea utilizării altor surse.

Aparatul are o mare putere de separare, bazată pe filtrarea prin reflecție a radiației incidente; spectrul obținut este liber de ordinele superioare de difracție.



Roentgendifractometru telecomanda ДРД-4

Aparatura permite măsurarea intensității radiației (relativă) într-un domeniu spectral larg. Puterea de rezolvare $\Delta\lambda = 0{,}1$ Å în spectrul de ordin unu, pentru tot domeniul 20—500 Å.

Ca monocromator, aparatul permite obținerea de $5.10^4$ pînă la $10^5$ cuante pe secundă, pe o fantă receptoare de 1 mm$^2$. Aparatul permite prepararea probelor chiar în volumul de vid, în scopul studierii spectrelor de absorbție a gazelor și este prevăzut cu dispozitivele necesare pentru etalonarea detectoarelor de radiație, a rețelelor de difracție, a cristalelor, cercetarea reflectivității diferitelor materiale, studiul proceselor secundare provocate de radiația roentgen.

Aparatul este prevăzut cu un generator de înaltă tensiune, stabilizată, și cu un dispozitiv numărător de afișare-înregistrare pentru contoare proporționale și pentru fotomultiplicatoare.

Pupitrul de comandă are gabaritul de 1450 × 1300 × 1200 mm și greutatea de 400 kg.

DIFRACTOMETRUL TELECOMANDAT РДР-4.

Destinat pentru lucru în condiții de radiație nucleară intensă (în laboratoare „fierbinți") și pentru studiul roentgenografic al materialelor radioactive (probe de activitate pînă la 10 Curie în raport cu $Co^{60}$), difractometrul РДР-4 este prevăzut pentru comandă de la distanță. În zona „fierbinte" se găsește numai partea roentgenoptică a difractometrului, iar restul în camera operatorului. Fondul $\alpha$ și $\beta$ al radiației se elimină prin reflecție pe două rețele de difracție. Pentru probe de activitate foarte mare (25 Curie sau mai mult), pe brațul mobil al goniometrului se montează tubul roentgen, iar blocul de plumb de protecție, împreună cu monocromatorul și scintilatorul se montează în locul destinat în mod normal pentru tubul roentgen.

Partea de roentgen-optică a difractometrului este prevăzută, pentru radiația cuprului și a fierului, cu trei cristale monocromatoare: clorură de sodiu (focalizare spațială), aluminiu și cuarț (focalizare Iohann).

Pentru îndepărtarea radiațiilor corpusculare servește un magnet permanent, care produce 600 Gs într-un întrefier de 8 mm, pe distanța de 30 mm.

Difractometrul folosește două feluri de contoare: cu gaz (МСТР-4) și de scintilație (СРС-1—0). Numărătorul ССД permite: amplificarea semnalelor de la detectoare, discriminarea de amplitudine, măsurarea vitezei de numărare, precum și numărarea impulsurilor într-un interval de timp determinat s-au determinarea intervalului de timp necesar pentru un număr de impulsuri dat. Difractometrul permite oprirea mișcării tubului roentgen la intervale unghiulare date (calare la 1 sau la 0,1°), pe o durată de timp reglată în sistemul de înregistrare, cu comutarea automată a numărătorului-înregistrator. Precizia de măsurare a unghiurilor de difracție este de $\pm 20''$ în domeniul $20 = +4 — 160°$.

Dimensiunile probelor șlefuite: pînă la 40 × 10 × 5mm.

Puterea de rezoluție energetică a detectorului-scintilator pentru radiații de lungime medie și scurtă este de cel puțin 60%, iar eficiența globală pentru aceleași radiații este peste 90%. Tubul roentgen БСВ-11— este alimentat la tensiunea de 50 kV; Ia=16 mA. Putere consumată 3,5 kVA.

# PENTRU CERCETĂRI ȘTIINȚIFICE

Tubul poate focaliza pe 8×0,2 și 0,4×0,4 mm și poate fi livrate cu anozi de cupru, crom și molibden (ca anticatozi).

Siguranța în funcționare și continuitatea funcționării nu sînt mai prejos decît ale instalațiilor fără telecomandă, obișnuite.

APARATE ROENTGEN MICROFOCALE (cu focalizare strînsă, cu focar practic punctual)

Concentrarea radiației pe o suprafață focală extrem de restrînsă este necesară pentru măsurători de precizie a parametrilor cristalelor și pentru studiul imperfecțiunilor în cristale, pentru cercetarea cristalelor prin metodele Debye-Scherer, Laue etc.

Instalațiile sovietice menționate diferă de cele străine prin simplitatea construcției, portabilitate, comoditate în exploatare și putere consumată mică, fiind totuși la nivelul celor mai înalte caracteristici tehnice.

Instalațiile portative (de masă) pentru analiză structurală APC-4M și MAPC-2 prevăzute pentru analiză microroentgenologică sînt unice în tehnica mondială. Tuburile unicale sudate БСВ-5 și БСВ-7 au suprafețele focale de 40—50 μ, respectiv 100 μ. Tuburile au o carcasă portabilă de dimensiuni reduse pentru lucru în diferite condiții, iar mecanismul suportului, articulat și alunecător este deosebit de comod în lucru. Tensiunea de alimentare a tubului este reglabilă din 3 în 3 kV între 4 și 45kV; alimentare de la rețeaua de 220 V, 50 Hz. Pentru БСВ-5 și БСВ-7 intensitățile anodice maxime sînt de 450 μA, respectiv 2,5 mA. Ambele tuburi se completează reciproc pentru aplicații în domenii largi.

Ele se pot livra cu anozi de cupru, fier, nichel, cobalt, argint sau crom, la indicația clientului.

În cadrul tuburilor rontgen cu focalizare strînsă, tuburile care au o suprafață focală extrem de redusă intră în componența așa-numitelor roentgenmicroscoape; la acestea suprafața focală este de ordinul 1 μ. Roentgenmicroscopul МИР-1 servește pentru analiza secțiunilor metalice subțiri, de grosimi de ordinul a 50—200 μ (netransparente în vizibil) pentru determinarea structurii lor chimice și de faze, depistarea microdefectelor etc., precum și în biologie și botanică.

Spre deosebire de aparatele străine analoge, МИР-1 nu folosește tubul electronic, ci un tub roentgen obișnuit, cu catod în formă de buclă, o diafragmă cu rol de lentilă electrostatică și un anod-vîrf (ac) cu raza de curbură 0,2—0,5 μ. Electronii emiși de catod, accelerați sub tensiunea 1—15 kV (putere consumată 1,2 kVA) focalizează pe anodul-ac și generează radiația roentgen. Puterea separatoare a microscopului este de 0,5—1,5 μ. Mărirea imaginii roentgen este reglabilă între 10 × și 150 ×. Măsuța aparatului are două grade de libertate de translație (10 mm, cu citire pe scări cu precizia 0,01 mm). Timp de expunere între 10 și 120 min.

Instalație roentgercu fascicul strirs KPM-1

Aparat microfocal APC-4 M

Roentgenmicroscopul МИР-2 este o variantă portabilă a precedentului ; el are un tub sudat și alimentarea autonomă (baterie de acumulatoare ; putere consumată 15 W). Gabaritul este de 500×250×250 mm, iar greutatea de 18 kg. Aspectul plăcut satisface exigențele esteticii moderne.

INSTALAȚIA MICROFOCALĂ KPM-1

Servește la analize structurale de polimeri, sub formă de pelicule sau în fibre, în stare uzuală, trase, umflate.

Înregistrarea radiației împrăștiate de probă se poate face fie pe peliculă fotosensibilă, fie pe contoare tip CPC-1—0 ; se poate studia fie radiația difuză împrăștiată, fie cea discretă, ambele sub unghiuri mici, în vederea determinării formei și dimensiunilor domeniilor de diferite densități, în intervale largi de temperatură (—125 pînă la +500°C, menținută cu o precizie de cel puțin ±2°C). Se pot face și înregistrări automate, în succesiuni de poziții ale detectorului, decalate în pas discret.

Goniometrul cu unghi de cîmp mic lucrează în transmisie (transparență) în domeniul unghiular —2 +9° și permite determinarea intensității radiației împrăștiate de probe, începînd de la 4° de la maximul de ordinul unu ; fondul datorit fasciculului incident nu depășește 30 de impulsuri pe secundă dacă se lucrează cu anod de cupru în regim 30 kV 20 mA și cu fanta dreptunghiulară minimă (0,05 mm).

Unghiurile de împrăștiere se pot măsura: 1) direct pe scările goniometrului, cu precizie 3" între 0 și 20°, cu eroare maximă cumulată de ±15" pe intervalul 0 —2° și ±40" pe intervalul 2 —9° ; 2) folosind marcajul unghiular pe banda potențiometrului înregistrator ЕПП—09 și 3) folosind înregistrarea intensităților (afișare prin imprimare pe bandă) în regimul de deplasare automată a detectorului.

Instalația este dotată cu tubul БСВ-11 și permite focalizări pe 8 × 0,02 sau 0,4 × 0,4 mm. Tubul se livrează cu anozi de cupru, de crom și de molibden. Alimentarea se poate face de la orice instalație roentgen cu o putere de cel puțin 0,8 kVA și care asigură stabilizarea necesară. Instalația lucrează cu dispozitive de afișare-înregistrare tip ССД sau altele, destinate pentru înregistrare de cuante roentgen prin detector cu scintilator.

# TESNOBEXPORT

MOSCVA Nr. 200
Smolenskaia Senaia 32/34
Telef. 44-32-85 Telex 974

# COMBINATUL PETROCHIMIC PITEȘTI

- extracția acizilor grași din uleiurile animale și vegetale.
- separarea și recuperarea etenei din amestecul etenă, etan, metan și hidrogen.
- extragerea sulfohalogenurilor obținute prin tratarea hidrocarburilor alifatice cu $SO_2$ și halogen.
- extracția ligninei din lemn.
- separarea hidrocarburilor olefinice de cele parafinice.

## *ACETONITRIL 99%*

poate fi folosit la efectuarea următoarelor operații :

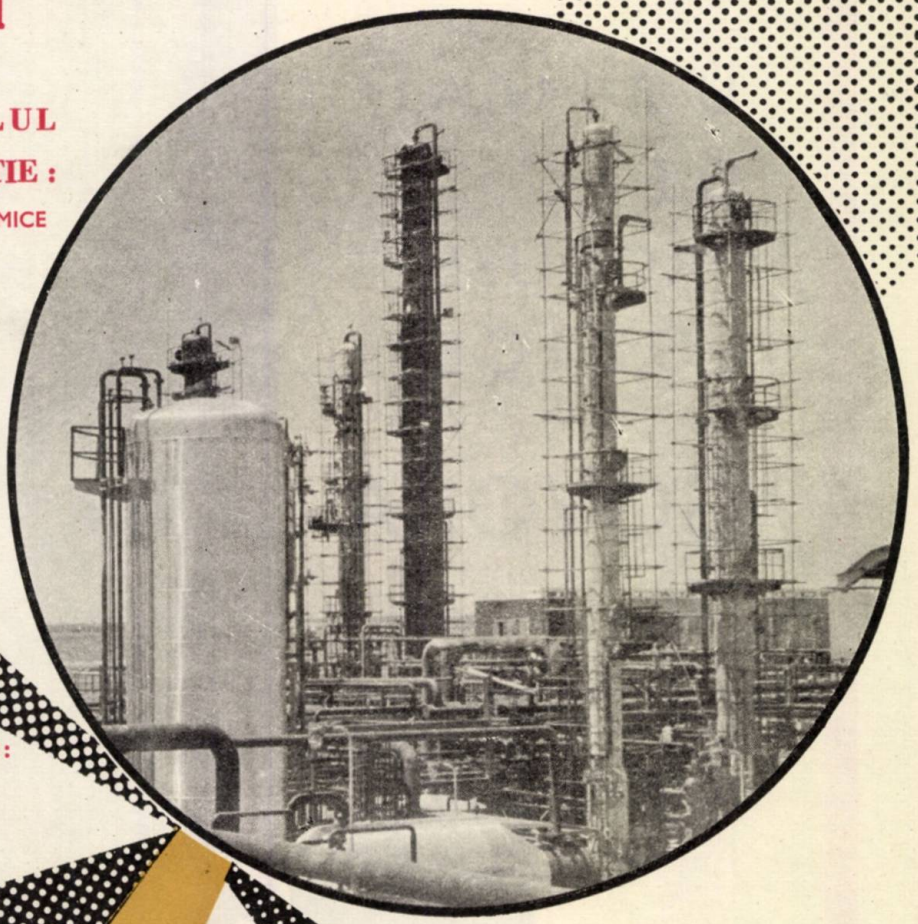
- extracția acizilor naftenici din fracțiunile petroliere.
- separarea 1,3-butadienei de butenă.
- separarea azeotropă a hidrocarburilor aromatice de cele nearomatice.
- îmbunătățirea proprietăților uleiurilor lubrifiante.
- stabilizator al cifrei octanice.
- depozitarea acetilenei în soluții sub presiune.
- materia primă pentru obținerea triclor acetonitrilului (insecticidul Tritox), a acetamidei etc.

*Informații cu privire la utilizări, caracteristici, proprietăți fizico-chimice și produși intermediari etc. se pot obține de la:*

COMBINATUL PETROCHIMIC PITEȘTI
Șoseaua Giurgiului 127 Pitești — Argeș
Telefon 41.50 Telex 018236

# COMBINATUL PETROCHIMIC PITEŞTI

## ARE ÎN PROFILUL SĂU DE FABRICAŢIE:



PRODUSE PETROCHIMICE

- propilenă
- butadienă
- butilenă
- benzen
- toluen
- xilen
- benzină

MONOMERI ŞI MATERIALE PLASTICE:

- acrilonitril
- polietilenă de înaltă presiune

DERIVAŢI — CIAN

- cianură de sodiu
- clorură de cianuril
- acetonitril
- ulei de uracil
- aceton-cianhidrină

IERBICIDE

- izotriazodon

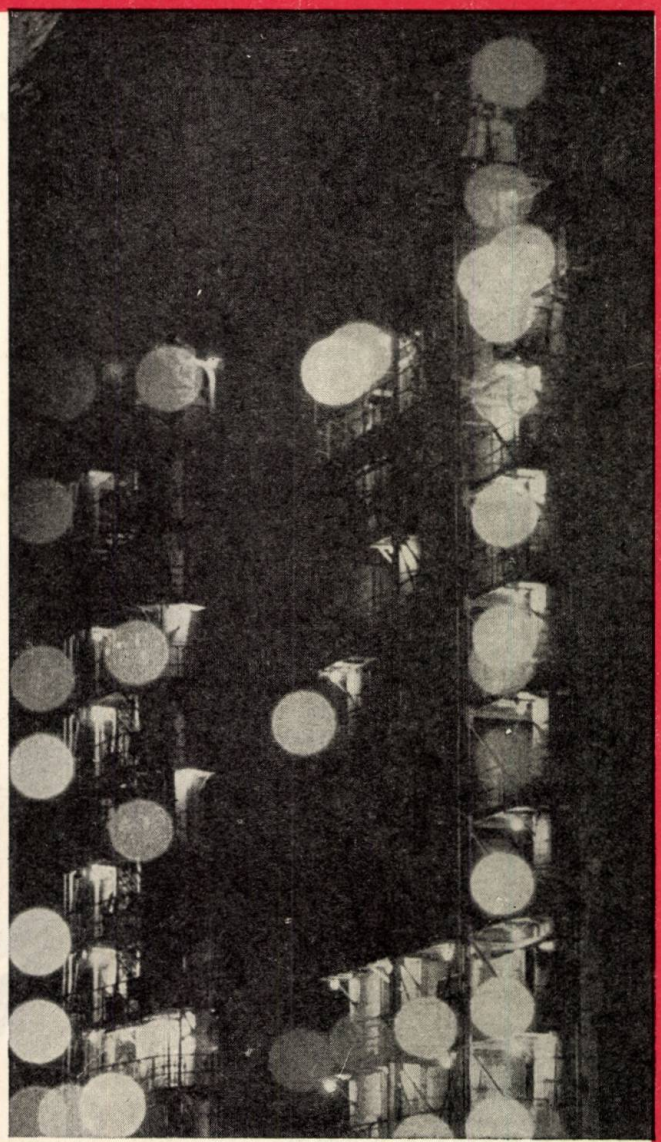
*Toate aceste produse sînt de calitate superioară şi se realizează în instalaţii la nivelul tehnic cel mai ridicat pe plan mondial*

Adresa Combinatului
Şos. Giurgiului 127
Piteşti
Telefon 41-50
Telex 018236

Societatea exportatoare
CHIMIMPORT
Bucureşti 10
Bd. Republicii B.P. 525
Telex 184 şi 185

# UZINA DE PRODUSE SODICE

# GOVORA



Produce și livrează:

SODĂ CALCINATĂ:

— *calitate extra* — $Na_2CO_3$ — 99%;
— *calitate superioară* — $Na_2CO_3$ — 98,8%.

SODĂ CAUSTICĂ PRIN CAUSTIFICARE:

— *calitate superioară* — NaOH — 98,7%:
— *calitatea I* — NaOH — 97,2%

SILICAT DE SODIU:

*solid:* — *neutral* $\left(\frac{1}{3}\right)$;
— *alcalin* $\left(\frac{1}{2}\right)$;
*lichid:* 38/40°Bè.

# uzina de superfosfați și acid sulfuric

# NAVODARI

**produce**

*PENTRU AGRICULTURĂ:*

- Superfosfat de pulbere
- Superfosfat granulat

*PENTRU INDUSTRIE:*

- Acid sulfuric tehnic
- Acid sulfuric chimic pur
- Fluosilicat de sodiu
- Fluorură de sodiu
- Acid fluosilicic 20%
- Utilaj chimic

CONSULTEZ
LES PUBLICATIONS
ROUMAINES

REVISTA DE CHIMIE
CELULOZĂ ŞI HÎRTIE
MATERIALE PLASTICE
PETROL ŞI GAZE

*qui vous informent sur les derniers progrès réalisés dans le domaine de la recherche industrielle, de l'élaboration des projets, de la technique et de l'organisation des entreprises dans l'industrie chimique de la Republique Socialiste de Roumanie.*

*Les revues mentionnées publient les résumés des articles en langue française, russe, anglaise et allemande.*

*La redaction peut envoyer, sur demande, la traduction intégrale des articles ou des résumés plus amples.*

REDACTION
ROUMANIE — BUCAREST, Bd. N. Bălcescu nr. 16
Abonnements par
**I. I. S. C. CARTIMEX**
Bucarest, Boîte postale 134—135

ABONAŢI-VĂ PENTRU ANUL 1969
LA REVISTELE:

REVISTA DE CHIMIE
PETROL ŞI GAZE
CELULOZA ŞI HÎRTIE
MATERIALE PLASTICE

Abonamentele se primesc pe adresa: CENTRUL DE DOCUMENTARE AL INDUSTRIEI CHIMICE ŞI PETROLIERE, Bucureşti, bd. N. Bălcescu nr. 16, sectorul I, telefon 14.72.10/int. 184 în contul de virament nr. 640301.13. Banca Naţională a Republicii Socialiste România, Filiala sectorului I.

*COSTUL UNUI ABONAMENT ANUAL ESTE:*

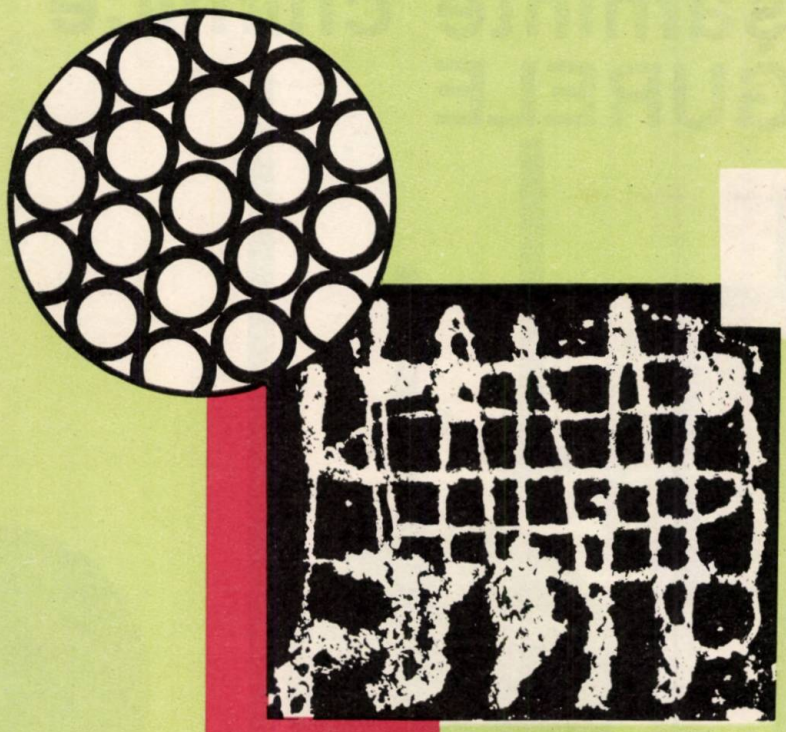
REVISTA DE CHIMIE
LEI 160 (apariţie lunară)

PETROL ŞI GAZE
LEI 160 (apariţie lunară)

CELULOZĂ ŞI HÎRTIE
LEI 160 (apariţie lunară)

MATERIALE PLASTICE
LEI 150 (şase apariţii)

*Costul unui abonament anual individual pentru cadrele tehnice, didactice, studenţi etc.* lei 30.



Combinatul chimico-metalurgic « Gheorghe Gheorghiu-Dej » Baia Mare produce pentru industria electrotehnică, chimică, alimentară și construcții :

Cupru electronic
Țevi de plumb
Table de plumb.
Seleniu pur pentru redresoare
Pulbere de cupru
Litargă selecționată
Miniu de plumb
— non — setting
— fin — divizat
Acid sulfuric contact
Acid clorsulfonic
Bioxid de sulf lichefiat
Bicromat de sodiu
Anhidridă cromică
Tiosulfat de sodiu
— Cal. I.
— uz fotografic
Sulfat de zinc
Sulfat de magneziu
Pământuri decolorante
— sondafin
— bamarin
Fozocrezol
Abrazivi pe suport de pînză și hîrtie

**COMBINATUL CHIMICO-METALURGIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"**

Baia Mare — Eliberării 15
Telefon 6500 Telex

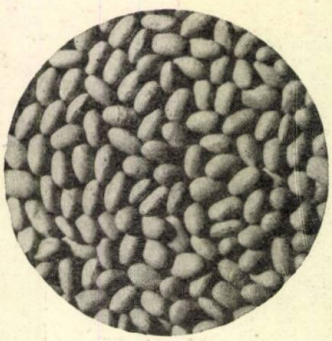
# COMBINATUL de îngrășăminte chimice TURNU MAGURELE

PRODUCE
UREE GRANULATĂ

- Conținut în azot de 46% și conținut în biuret de max. 1%
- Ureea granulată se livrează în saci de polietilenă de 50 kg

COMBINATUL
VA LIVRA TREI TIPURI
DE ÎNGRĂȘĂMINTE
COMPUSE GRANULATE:

- Tipul I:
16-48-0 (16% N;
48% $P_2O_5$; 0% $K_2O$)
- Tipul II:
23-23-0 (23% N;
23% $P_2O_5$; 0% $K_2O$)
- Tipul III:
13-26-13 (13% N;
26% $P_2O_5$; 13% KO)



ÎNGRĂȘĂMINTELE
COMPUSE GRANULATE
SE LIVREAZĂ ÎN SACI DE HÎRTIE
CU UN CONȚINUT DE 50 kg.

ACID
SULFURIC TEHNIC
cu concentrația 95,5—98,5%
ÎNGRĂȘĂMINTE AGRICOLE
COMPUSE
GRANULAȚIE N.P.K.

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1983

FLUOROSILICAT
DE SODIU

- Calitatea a I cu max, 98% $Na_2SIF_6$ și max 0,5% umiditate
- Calitatea II-a cu max. 95% $Na_2SiF_6$ și max. 1% umiditate

romania

# Ipran

## BUCHAREST

19—21 M. EMINESCU STREET
TELEPHONE 11.79.40 — TELEX 183

- ENGINEERING
- PLANNING
- STUDIES
- TECHNICAL CONSULTANT
- TECHNICAL ASSISTENCE
- DESIGNING WORKS

INORGANIC CHEMISTRY AND FERTILIZER ENGINEERING INSTITUTE HAVING AN OVER 20 YEAR ACTIVITIES ACHIEVES:

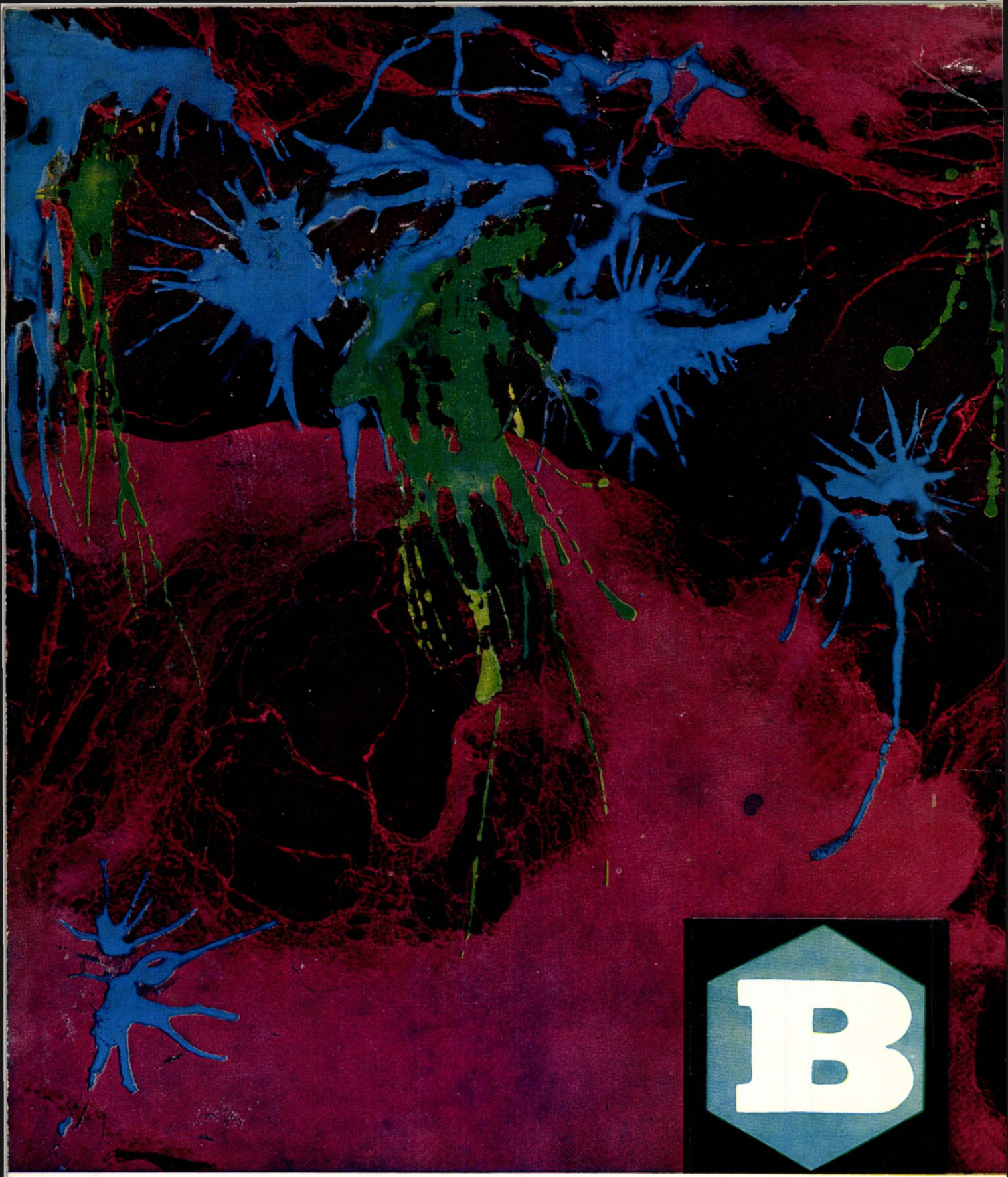
**INORGANIC INDUSTRY CHEMICAL PLANTS:**

INORGANIC SALTS:
- ALCALINE PHOSPHATES
- PHOSPHATING SALTS
- SULPHITES
- SULPHATES
- SODIUM BICARBONATE
- CUPRUS CHLORIDE

- CARBIDE
- INORGANIC PIGMENTS
- CHLOROSULPHONIC ACID
- LIQUID $SO_2$

BUCAREST
INDUSTRIALEXPORT
ROUMANIE

2, GABRIEL PÉRI STREET
TELEPHONE 14.18.50 TELEX 114, 214, 215



# Combinatul Chimic Borzești

*LIVREAZĂ:*

Clor lichid • Sodă caustică • Acid clorhidric
Clorură de calciu • Clorură de aluminiu • Clorură de var

INSECTICIDE TEHNICE

Detoxan® 1,1,1-tricloro-3,2-di-p-clorfeniletan
Hexacloran 1,2,3,4,5,6-hexaclorciclohexan

CONDIȚIONATE

Detox 5® • Heclotox 3® • Heclotox 1,5®—Duplitox 5+3

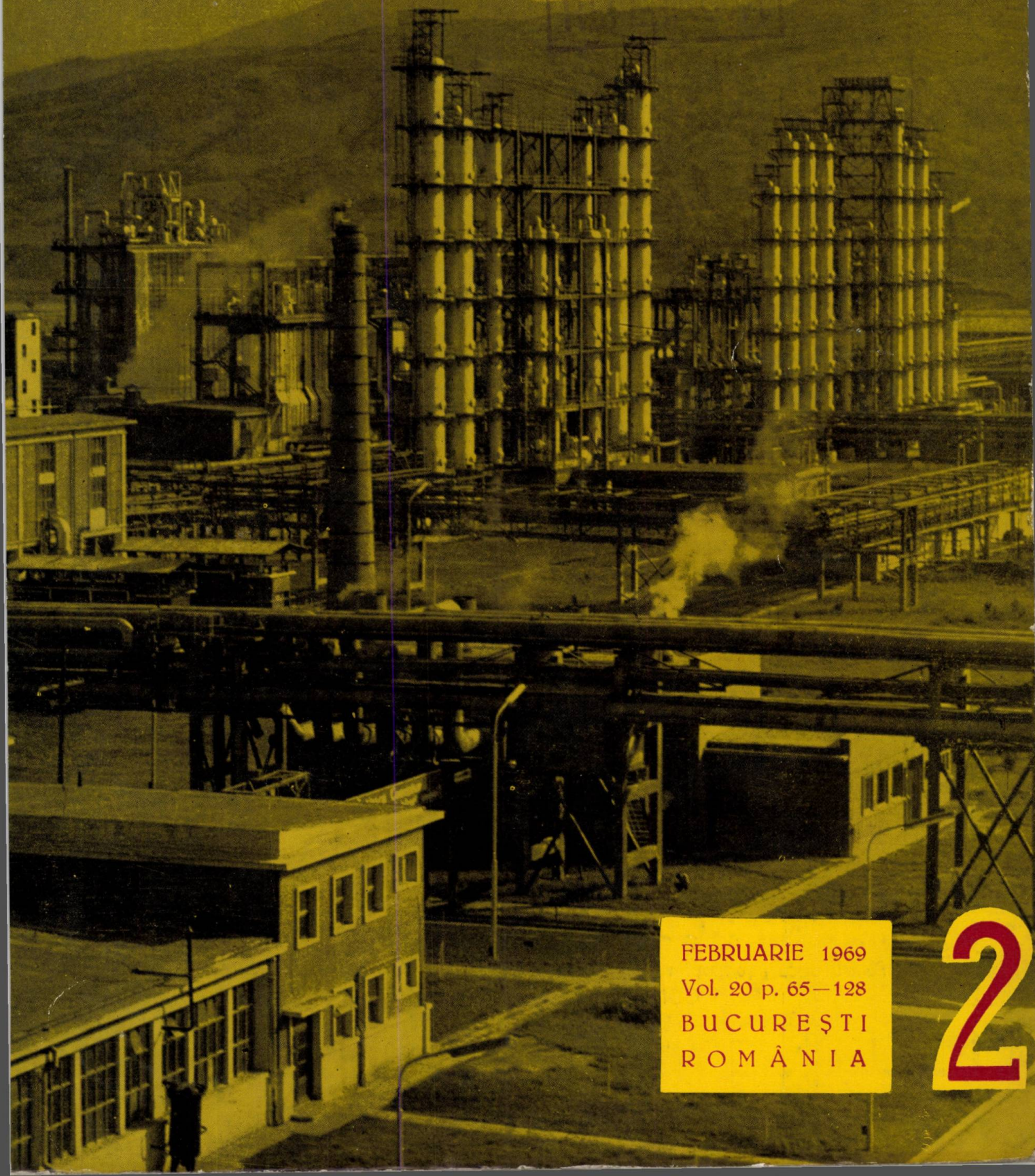
FUNGICIDE AGRICOLE

Criptodin® • Solvenți • Clorură de metilen • Tricloretilenă

MATERIALE PLASTICE: Policlorură de vinil

E 1446

# REVISTA DE CHIMIE



FEBRUARIE 1969
Vol. 20 p. 65—128
BUCUREŞTI
ROMÂNIA

2

ROPOL

# COMBINATUL PETROCHIMIC PITEŞTI

*vă oferă:*

ROPOL, polietilenă de joasă densitate, fabricată după licența I.C.I. în peste 50 de mărci cu indici de calitate superiori la nivelul celor mai solicitate mărci de polietilenă de pe piața mondială.

Polietilena ROPOL este ușor prelucrabilă și oferă multiple posibilități de utilizare în domenii foarte variate.

ROPOL se poate livra sub formă de polietilenă omogenizată, amestecată, compoundată și divers colorată, precum și sub formă de copolimeri.

*Pentru orice informații vă rugăm a vă adresa la:*

COMBINATUL PETROCHIMIC PITEŞTI

Şos. Giurgiului Nr. 127, Județul Argeș
Telefon : 14150 ✧ Telex : 018236

E 1446

Nr. 2
FEBRUARIE
VOL. 20
1 9 6 9

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1963

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI
INDUSTRIEI CHIMICE
ŞI AL CONSILIULUI NAŢIONAL
AL INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

## Cuprins

P. N. ŞTEFĂNESCU 65—67 **O sinteză simplă a acidului 3-indolilacetic**

M. CONSTANTINESCU 69—78 **Purificarea finală a gazului de sinteză de CO, $CO_2$, $CH_4$, $O_2$, Ar**

I. PETEU 79—82 **Evoluţia procedeului pentru fabricarea sodei**

I. C. RĂDUCANU şi GH. A. CIRCO 83—89 **Unele aspecte privind coroziunea instalaţiilor metalice care vin în contact cu apele acide din exploatări miniere**

N. M. JAVORONKOV 91—95 **Cercetarea şi elaborarea proceselor intensive de rectificare**

C. CEAUŞELU 97—104 **Automatizări industriale cu investiţii reduse**

A. CORMOŞ şi E. VĂRZARU 105—106 **Sinteza şi analiza spinelilor de aluminiu**

L. PĂLĂLĂU 107—113 **Contribuţii la determinarea unor compuşi organici şi anorganici ai mercurului din apele reziduale**

SCURTE COMUNICĂRI

N. URICARU, L. DIMOFTE, M. STERESCU şi I. RIZESCU: *Identificarea şi dozarea mentolului canforei şi eucaliptolui din soluţii uleioase prin cromatografie în faza gazoasă* p. 68

D. POPESCU, M. VAENI, A. SCHNEIDER şi V. GAMENŢI: *Dozarea adrenocromsemicarbazonei în mediu neapos* p. 90

T. CONSTANTINESCU şi Şt. ENACHE: *Fenotiazina, reactiv de detectare în cromatografia pe strat subţire* p. 96

CRONICĂ
114—119

AM REŢINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ...
120—125

DOCUMENTARE
126—128

COMITETUL DE REDACŢIE
AL REVISTEI DE CHIMIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. docent ing. **E. Bratu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. **A. Constantinescu**, ing. **F. Cuiban**, ing. **A. Deaconescu**, acad. prof. dr. **C. Drăgulescu**, ing. **Gh. M. Dinu**, ing. **D. Goidea**, ing. **G. Manolescu**, acad. prof. dr. docent ing. **C. D. Neniţescu**, Laureat al Premiului de Stat. prof. dr. docent **I. V. Nicolescu**, ing. **P. Olteanu** ing. **B. Roşca**, prof. dr. docent ing. **G. Suciu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, ing. **I. Velea**, prof. dr. docent ing. **M. Zapan**.

Redactor
ing. Nelia Mihăilă

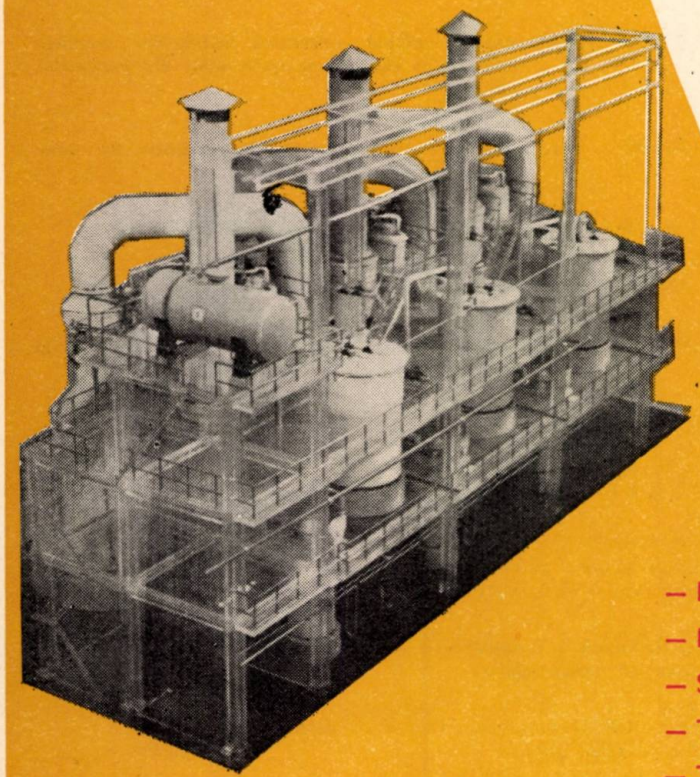
*Fotografia de pe copertă reprezintă Combinatul de cauciuc sintetic şi produse petrochimice din Municipiul Gheorghe Gheorghiu-Dej.*

# ipran

## Inorganic chemistry and fertilizer engineering institute

BUCAREST—19—21 M. EMINESCU STREET
TELEPHONE 11.79.40 — TELEX 183

## Having an over 20 year activities achieves:



Up-to-date and great capacity sulphuric acid plants on pyrite basis, acoording to LURGI licence, applying the BASF roasting with fluidized bed procedure, resulting in high roasting heat recovery as electric power and process steam.

Sulphuric acid plants on the basis of non-ferrous metallurgy gases, under variable conditions of flow and concentration.

- ENGINEERING
- PLANNING
- STUDIES
- TECHNICAL CONSULTANT
- TECHNICAL ASSISTENCE
- DESIGNING WORKS

INDUSTRIALEXPORT

2, Gabriel Peri Street
Telephone 14.18.50 ◇ Telex 114, 214, 215

# CONTENTS


P. N. ȘTEFĂNESCU

**A simple synthesis of the 3-indoli-acetic acid. ..... 65**

M. CONSTANTINESCU

**Final purifying of CO, $CO_2$, $CH_4$, $O_2$, Ar from synthesis gas ..... 69**

I. PETEU

**Evolution of the process for the manufacture of soda ..... 79**

I. C. RĂDUCANU and GH. A. CIRCO

**Some aspects regarding the corrosion of metal installations that come into contact with acid waters from mining exploitations ..... 83**

N. M. JAVORONKOV

**Investigation and elaboration of intensive rectifying processes ..... 91**

C. CEAUȘELU

**Industrial automation as low investement costs ..... 97**

A. CORMOS and E. VĂRZARU

**Synthesis and analysis of aluminium spinels ..... 105**

L. PĂLĂLĂU

**Contribution to the determination of some organic and anorganic compounds of Hg in residual waters ..... 107**

SHORT COMMUNICATIONS

N. URICARU, L. DIMOFTE, M. STERESCU and I. RIZESCU

**Identifying and dosing menthol, camphor and ecualypt in oil solutions by chromatography in the gaseous phase.... 68**

D. POPESCU, M. VAENI, A. SCHNEIDER and V. GAMENȚI

**Dosing adrenochromsemicarbazon in a non-aqueous medium ..... 90**

T. CONSTANTINESCU and ST. ENACHE

**The phenothiasine as a detection reactant in the thin layer chromatography 96**

CHRONICLE 114

WEHAVE PICKED FOR YOU 120

DOCUMENTATION 126


P. N. Ștefănescu: **A simple synthesis of the 3-indoli-acetic acid.**


In this paper a brief presentation of the main methods of synthesis of the 3-indoli-acetic acid is made. A new synthesis is then expounded, based on the Willgerodt-Kindler reaction, the acid being obtained with a yield of 72%. The method is characterized by its simplicity, the purity of the product and a satisfactory yield.



Rev. Chim. 20, 1969, nr. 2, p. 65
D.C. 547.757.07


M. Constantinescu: **Final purifying of CO, $CO_2$, $CH_4$, $O_2$, Ar form synthesis gas.**


Final removal of CO and $CO_2$ from synthesis gas up to a concentration of 30 p p m CO and 7 p p m $CO_2$ is achieved by the following procedures:

– Methanizing $CO + CO_2$ and reduction of $O_2$ on nickel or iron catalyser. It is used in the case of CO conversion with catalysers active under temperature. It assures increased ammonia production consequently to the high conversion yield of CO, of 98%, low operation and investment costs. It is recommended for new units under construction and for modernizing old installations.

– Washing out $CO + CO_2$ with a cupro-ammonia solution. These impurities are thus concomitantly retained up to 200 p.p.m. $CO_2$ and 30 p.p.m. CO.

In comparison with methanizing the following disadvantages occur: the absorbed CO is not recovered; there are hydrogen losses by absorption in solutions under pressure; high operating and investment costs are required.

– Washing out CO with liquid nitrogen. Methane and aragon are thus removed, the best synthesis gas being thus obtained. This procedure requires large investments, high operating costs and CO losses with the expansion gases also occur. Washing out the synthesis gas of $CO-CO_2$ traces by methanizing or washing it out with a cupro-ammonia solution requires that, after reforming, the gas should have as small as possible a content of methane in view of decreasing hydrogen losses by expansion.

After washing out the synthesis gas with a cupro-ammonia solution or before washing it out with liquid nitrogen it is necessary to eliminate $CO_2$ traces down to 8 p.p.m. by means of alcali solution.



Rev. Chim. 20, 1969, nr. 2, p. 69
D.C. 622.763:66.07


I. Peteu: **Eevolution of the process for the manufacture of soda.**


Starting from the Leblanc procedure, the author shows the evolution which has occurred in the process of soda manufacturing in view of increasing the degree to which the row material is utilized, which, in the Solvay procedure only represents 36%.



Rev. Chim. 20, 1969, nr. 2, p. 79
D.C. 661.321


I. C. Răducanu and G. A. Circo: **Some aspects regarding the corrosion of metal installations that come into contact with acid waters form mining explotations.**


The aim of this paper is to determine the speed of corrosion of some metal installations existing in mining exploitations, which come into contact with the underground medium, the soil and the acid waters in mines, some measures to prevent and control corrosion being advocated.

The following were determined in this paper: acidity of waters and soil in a few more important points of the Barza Mining enterprise, the pH range in which acidity varies as well as its variation as a function of temperature and the electrolytic conductivity of mine waters in the 15–30°C temperature range being determined, as well as the values between which it varies and its dependence on pH being noted; the humidity and temperature of the soil and of the acid waters, as well as the flowing speed of the latter in the points studied; composition of the mine waters and soil, their main components being determined; corrosion speed of the steel included in the installations under existing conditions, both in water and in the mine soil, the limits between which it varies in time being established and compared with the conventional scale for estimating the resistance of metal to corrosion, thus giving the possibility of using one steel or another for the purpose shown. The paper shows a few methods for preventing and controlling the corrosion of installations during their use, with a view to reduce to the greatest possible extent the consumption of metal and to increase the life of the equipments.



Rev. Chim. 20, 1969, nr. 2, p. 83
D.C. 620.193:622.2


C. Ceaușelu: **Industrial automation at low investment costs**


The measuring and regulating equipment has considerably developed and diversified in recent years. It became at the same time more expensive and complicate. In many chemical plants, however, it is possible to use simple and cheap apparatus which through less precise are study and easily exploitable. By presenting some solutions, apparatus and automation schemes the paper helps the exploitation personnel to solve a series of problems associated with different technological processes.



Rev. Chim. 20, 1969, nr. 2, p. 97
D.C. 66:621-52:658.14/.17

# СОДЕРЖАНИЕ


П. Н. ШТЕФЭНЕСКУ

**Простой синтез 3-индолилуксусной кислоты ..... 65**

М. КОНСТАНТИНЕСКУ

**Конечная очистка синтез-газа от CO, $CO_2$, $CH_4$ $O_2$, Ap ..... 69**

И. ПЕТЕУ

**Эволюция способов по производству соды..... 79**

И. К. РЭДУКАНУ и Г. А. ЧИРКО

**Ряд аспектов по коррозии металлических сооружений которые приходят в контакт с кислотной рудниковой водой ..... 83**

Н. М. ЗАВОРОНКОВ

**Исследование и разработка интенсивных процессов по ректификации ..... 91**

К. ЧАУШЕЛУ

**Промышленная автоматизация с небольшими капиталовложениями ..... 97**

А. КОРМОШ и Е. ВЭРЗАРУ

**Синтез и анализ алюминиевых спинелей ..... 105**

Л. ПЭЛЭЛЭУ

**К вопросу определения ряда органических и неорганических составных Hg в сточных водах.... 107**

**КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ**

Н. УРИКАРУ, Л. ДИМОФТЕ, М. СТЕРЕСКУ и И. РИЗЕСКУ

**Идентификация и дозирование ментола, камфоры и эвкалипта в маслянистых растворах путем хроматографии в газовой фазе.. 68**

Д. ПОПЕСКУ, М. ВАЕНИ, А. ШНЕЙДЕР и В. ЧЕМУТИ

**Дозирование адренохромполукарбазона в неводной среде..... 90**

Т. КОНСТАНТИНЕСКУ и Ш. ЕНАКЕ

**Фенотиазин, реактив распознавания в тонкослойной хроматографии Общий скоростной и чувствительный способ по локализированию пятен ..... 96**

**ХРОНИКА 114**

**ИНТЕРЕСНО ДЛЯ ВАС 120**

**ДОКУМЕНТАЦИЯ 126**



П. Н. Штефэнеску: **Простой синтез 3-индолилуксусной кислоты.**

В начале статьи приводят краткое описание методов по синтезу 3-индолил-уксусной кислоты. После этого излагают новый синтез основанный на реакции Виллгерод-Киндлер при помощи которой получили кислоту с выходом в 72%. Метод характеризуется простотой, чистотой продуктов и удовлетворительным выходом.

Rev. Chim. **20,** 1969, nr. 2, p. 65

Д.К. 547.757.07.

М. Константинеску: **Конечная очистка синтез-газа от CO, $CO_2$, $CH_4$, $O_2$, Ar.**

Окончательное удаление из синтез-газа CO и $CO_2$ с концентрацией в 30 ppm CO и 7 ppm $CO_2$ достигается следующими способами:

— Метанизирование $CO+CO_2$ и редукция $O_2$ на никелевом или железном катализаторе. Применяется в случае конверсии CO с активными катализаторами при температуре. Этот метод дает повышенную продукцию аммиака в следствии большого выхода конверсии CO, в 98%, малые затраты по эксплоатации и капиталовложению. Рекомендуется при строительстве новых предприятий, а а также при модернизировании старых установок.

— Промывка $CO+CO_2$ медноаммиачным раствором. Этим способом задерживают одновременно взвеси до 200 p.p.t. $CO_2$ и 30 p.p.t. CO.

По сравнению с метанизированием этот способ имеет следующие недостатки: поглощенный CO не регенерируется, дает потерю водорода в результате абсорбции в растворах под давлением, требует больших затрат по эксплоатации и по капиталовложению.

— Промывка CO жидким азотом. Этим способом удаляется метан и арагон и получается наилучший синтез-газ. Этот способ требует больших капиталовложений, больших эксплоатационных затрат и дает большие потери CO при расширении газов.

Применение промывки синтез -газа от следов CO—$CO_2$ путем метанизирования или промывки медноаммиачным раствором, требует что-бы после реформинга газ обладал самым малым количеством метана для того что-бы понизить потери водорода при расширении. После промывки синтез-газа медноаммиачным раствором или до промывки жидким азотом, необходимо удалить следы $CO_2$ до 8 p.p.t. щелочными растворами.

Rev. Chim. **20,** 1969, nr. 2, p. 69

Д.К. 622.763:66.07

И. Петеу: **Эволюция способов по производству соды**

Начиная со способа Лебланка, указывают эволюцию происшедшую в процессе производства соды, с целью увеличения степени использования сырья, которое при способе Солвей равен лишь 36%.

Rev. Chim. **20,** 1969, nr. 2, p. 79

Д.К. 661.321

И. К. Рэдукану и Г. А. Чирко: **Ряд аспектов по коррозии металлических сооружений которые приходят в контакт с кислотной рудниковой водой**

Работа имеет целью определить скорость коррозии ряда существующих металлических сооружений в шахтах, которые приходят в контакт с подземной средой, с кислотными грунтом и водой, высказывая ряд мероприятий по предупреждениию и борьбе с коррозией.

В рамках этой работы определили: кислотность воды и почвы в некоторых наиболее важных точках шахты Барза, установив интервал pH в котором изменяется кислотность, а также изменения в зависимости от температуры; электролитическая проводимость рудниковой воды в промежутке температур от 15—30°C установив величины между которыми она изменяется и иследуя ее зависимость от pH. Влажность и температура почвы и кислотной воды, а также скорость их прохождения в обследуемых местах; состав воды и рудничного грунта, определяя основные составные; скорость коррозии стали из которых состоят сооружения в существующих условиях, как в воде так и в грунте шахты, устанавливая пределы между которыми они меняются в течении, времени по сравнению с условной шкалой по определению сопротивлении металлов коррозии, что дает возможность применять ту или другую сталь для данной цели. В работе указывается ряд методов по предупреждению и борьбе с коррозией сооружений во время их работы, преследуя этим как можно большее снижение расхода по металлу и продление срока работы сооружений.

Rev. Chim. **20,** 1969. nr. 2, p. 83

Д. К. 620.193:622.2

К. Чаушелу: **Промышленная автоматизация с небольшими капиталовложениями**

Контрольно-измерительная аппаратура многосторонне и усиленно развилась за последние годы; в это же самое время аппаратура усложнилась и вздорожала.

Для множества химических установок можно пользоваться простыми и дешевыми аппаратами, которые несмотря на то что обладают меньшей точностью, являются более солидными и ими легче работать в производстве.

Представление ряда решений, аппаратов и простых схем по автоматизации позволило-бы работникам по контрольно измерительным приборам в эксплоатации, разрешить экономичнее ряд вопросов требуемых технологическими процессами.

Rev. Chim. **20,** 1969, nr. 2, p. 97

Д.К. 66:621-52:658.14/.11

# INHALT


P. N. ŞTEFĂNESCU

**Eine einfache Synthese der Indolyl-3-Essigsäure** ..... 65

M. CONSTANTINESCU

**Endreinigung des Synthesegases von CO, $CO_2$, $CH_4$, $O_2$Ar** ..... 69

I. PETEU

**Entwicklung des Verfahrens der Sodaherstellung** ..... 79

I. C. RĂDUCANU und GH. A. CIRCO

**Einige Aspekte in bezug auf die Korrosion der Metallanlagen, die mit säurehaltigem Wasser in den Bergbaubetrieben in Kontakt kommen** ..... 83

N. M. JAVORONKOV

**Forschung und Entwicklung der intesiven Rektifikationsprozesse** ..... 91

C. CEAUŞELU

**Industrieautomationen mit niedrigen Investitionen** ..... 97

A. CORMOŞ und E. VĂRZARU

**Synthese und Analyse der Aluminiumspinells** ..... 105

L. PĂLĂLĂU

**Beiträge zur Bestimmung einiger organischen und anorganischen Verbindungen des Hg in den Abwässern** ..... 107

KURZREFERATE

N. URICARIU, L. DIMOFTE, M. STERESCU und I. RIZESCU

**Identifizierung und Bestimmung des Menthols, Kamfers und Eukalyptus in öligen Lösungen durch Chromatographie in der gasförmigen Phare** ..... 68

D. POPESCU, M. VAENI, A. SCHNEIDER und V. GAMENŢI

**Bestimmung des Adrenochromsemikarbasols in Nichtwassermedium** ..... 90

T. CONSTANTINESCU und ST. ENACHE

**Phenothiasin, ein Nachweisreagens in der Dünnschichtchromatographie. Ein allgemeines rasches und empfindliches Verfahren für die Lokalisierung der Flecken** 96

CHRONIK 114

FÜR SIE NOTIERT 120

DOKUMENTATION 126


P. N. Ştefănescu: **Eine einfache Synthese der Indofyl-3-essigsäure**

Im Aufsatz werden einleitend die wichtigsten Syntheseverfahren der Indolyl-3-Essigsure dargelegt. Sodann wird ein neues Syntheseverfahren beschrieben, das auf der Willgerodt-Kindler-Reaktion fusst und eine 72%-ige Säureausbeute sichert. Das Verfahren zeichnet sich durch Einfachheit, Reinheit des Erzeugnisses und entsprechender Ausbeute aus.


Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 2, p. 65
D.K. 547.757.07.


M. Constantinescu: **Endreinigung des Synthesegases von CO, $CO_2$, $CH_4$, $O_2$, Ar**

Die endgültige Beseitigung des CO und $CO_2$ aus den Synthesegasen bei einer Konzentration von 30 p.p.m. CO und 7 p.p.m. $CO_2$ efolgt durch folgende Verfahren:

– Methanisierung des CO + $CO_2$ und Reduktion des $O_2$ auf Nickelkatalysatoren oder Eisenkatalysatoren. Dieses Verfahren wird im Falle der CO-Konversion mit Aktivkatalysatoren bei Temperatur angewandt. Es sichert eine Steigerung der Ammoniakproduktion als Folge der grossen Konversionssausbeute des CO von 98%, geringe Betriebskosten und Investitionen. Es ist für neue, in Bau befindliche Einheiten und bei der Modernisierung der alten Anlagen zu empfehlen.

– Auswaschen des CO + $CO_2$ mit Kupferammoniaklösung. Auf diese Weise werden die Unreinheiten bis 200 p.p.m. $CO_2$ und 30 p.p.m. CO zurückgehalten.

Gegenüber der Methanisierung weist dieses Verfahren folgende Nachteile auf: Das absorbierte CO wird nicht zurückgewonnen; es bestehen Wasserstoffverluste durch die Absorbtion in der Lösung unter Druck; es erfordert grose Betriebskosten und Investitionen.

– Auswaschen des CO mit flüssigem Stickstoff. Auf diese Weise werden Methan und Aragon entfernt und das beste Synthesegas gewonnen. Dieses Verfahren erfordert grosse Investitionen und Betriebskosten. Desgleichen sind CO-Verluste zugleich mit den Expansionsgasen zu verzeichnen.

Die Anwendung des Waschens des Synthesegases von CO – $CO_2$ – Spuren durch Metahanisierung oder Waschung mit Kupferammoniaklösung erfordert, dass das Gas nach dem Reforming einen möglichst geringen Methangehalt hat, um die Expansionsverluste des Wasserstoffs herabzusetzen.

Nach dem Waschen des Synthsegases mit Kupferammonaiklösung oder vor dem Waschen mit flüssigem Stickstoff ist es notwending die $CO_2$-Spuren weitgehend aus der alkalischen Lösung zu entfernen.


Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 2, p. 69
D.K. 622.763:66.07.


. Peteu: **Entwicklung des Verfahrens der Sodaherstellung**

De r Verfasser geht vom Leblanc-Verfahren aus und skizziert die Entwicklung des Herstellungsprozesses des Sodas, im Hinblick auf die Steigerung des Nutzungsgrads des Rohstoffs, der im Solvay-Verfahren nur 36% darstellt.


Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 2, p. 79
D.K. 661.321.


I. C. Răducanu und Gh. A. Circo: **Einige Aspekte in bezug auf die Korrosion der Metallanlagen, die mit säurehaltigem Wasser in den Bergbaubetrieben in Kontakt kommen**

Die Arbeit zielt darauf ab, die Korrosionsgeschwindigkeit an einigen Metallanlagen in Bergbaubetrieben festzustellen, die unter Tag mit säurehaltigem Boden und Wasser in Kontakt kommen. Im Zusammenhang damit werden einige Massnahmen zur Vorbeugung und Bekämpfung der Korrosion angeführt Es wurden folgende Faktoren ermittelt: Säuregehalt des Wassers und des Bodens an einigen wichtigeren Punkten des Bergbauunternehmens Barza, bei gleichzeitiger Bestimmung des pH-Intervalls der Aziditătsveränderung im Verhälnis zur Temperatur; elektrolytische Leitfähigkeit des Grubenwassers im Temperaturbereich von 15–30°C, bei gleichzeitiger Bestimmung der Grenzwerte dieser Schwankung und deren Abhängigkeit vom pH; Feuchtigkeit und Temperatur des saueren Bodens und Wassers sowie der Abflussgeschwindigkeit an den untersuchten Punkten; Zusammensetzung des Grubenwassers und-bodens deren wichtigste Komponente; Korrosionsgeschwindigkeit des Werkstahls der betreffenden Anlagen unter den Grubenverhälnissen sowie die zeitlichen Korrosionsverhälnisse. Diese Daten werden mit der konventionellen Bewertungsskala der Korrosionsfestigkeit der Metalle verglichen, wodurch die Möglichkeit geboten wird die geeigneteste Stahlmarke zu empfehlen.

Die Verfasser beschreiben einige Vorbeugungs- und Bekämpfungsverfahren der Korrosion der Anlagen, im Hinblick auf die Senkung des Metallverbrauchs und der Verlängerung der Betriebszeit dieser Ausrüstungen.


Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 2, p. 83
D.K. 620.193:622.2


C. Ceauşelu: **Industrieautomationen mit niedrigen Investitionen**

In den letzten Jahren hat die Mess- und Regelapparatur eine vielseitige Entwicklung erfahren. Gleichzeitig aber ist diese Apparatur weitgehend komplizierter und teuerer geworden.

In zahlreichen Chemieanlagen jedoch können einfache und billige Apparate eingessetzt werden, die nicht so genau, dafür aber robuster und einfacher zu bedienen sind.

Die Darlegung einiger einfachen Lösungen, Apparate und Automationsschemen ermöglicht es dem Fachpersonal in der Praxis eine Reihe, der von den technologischen Prozessen aufgeworfenen Probleme zu lösen.


Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 2, p. 97
D.K. 66:621-52:658.14/.17

# SOMMAIRE


P. N. ȘTEFĂNESCU

**Une synthèse simple de l'acide 3-indoliacétique** ..... 65

M. CONSTANTINESCU

**Purification finale du gaz de synthèse de CO, $CO_2$, $CH_4$, $O_2$, Ar**..... 69

I. PETEU

**Évolution du procédé pour la fabrication de la soude** ..... 79

I. C. RĂDUCANU et GH. A. CIRCO

**Certains aspects concernant la corrosion des installations métalliques venant en contact avec les eaux acides des exploitations minières** ..... 83

N. M. JAVORONKOV

**Investigation et élaboration des processus intensifs de rectification**..... 91

C. CEAUȘELU

**Automatisations industrielles à des investissements réduits** ..... 97

A. CORMOS et VĂRZARU

**Synthèses et analyse des epinels d'aluminium** ..... 105

L. PĂLĂLĂU

**Contributions à la détermination de certains composés organiques et anorganiques de Hg des eaux résiduelles**..... 107

COURTES COMMUNICATIONS

N. URICARU, L. DIMOFTE, M. STERESCU et I. RIZESCU

**Identification et dosage du menthol, du camphre et de l'eucalyptus des solutions huileuses, par chromatographie en phase gazeuse** ..... 68

D. POPESCU, M. VĂENI, A. SCHNEIDER et V. GAMENȚI

**Dosage de l'adrénochromsemicarbazone en milieu non aqueux** ..... 90

T. CONSTANTINESCU et ST. ENACHE

**La phénothiasine, comme reactif de détection dans la chromatographie à couche mince** ..... 96

CHRONIQUE 114

NOUS AVONS RETENU POUR VOUS 120

DOCUMENTATION 126


P. N. Ștefănescu: **Une synthèse simple de l'acide 3-indoli—acétique**

Dans cet article on présente d'abord, d'une facon succinte, les principales méthodes de synthèse de l'acide 3-indoliacétique. On expose ensuite une nouvelle synthèse basée sur la réaction Willgerodt-Kindler, l'acide étant obtenu avec un rendement de 72%. Cette méthode se caractérise par sa simplicité, la pureté du produit et un rendement satisfaisant.


Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 2, p. 65
C.D. 547.757.07.


M. Constantinescu: **Purification finale du gaz de synthese de CO. $CO_2$, $CH_4$, $O_2$ Ar.**

L'élimination finale du CO et du $CO_2$ du gaz de synthèse jusqu'à une concentration de 30 p.p.m. CO et 7 p.p.m. $CO_2$ est obtenue par les procédés suivants:
— Métanisation du CO + $CO_2$ et réduction du $O_2$ sur un catalyseur de nickel ou de fer. On l'emploie dans le cas de la conversion du CO à l'aide de catalyseurs actifs sous l'influence de la température. Il assure une augmentation de la production d'ammoniaque, comme conséquence du haut rendement de conversion du CO, de 98%, des frais d'exploitation et d'investissement réduits. Il est recommandé pour les nouvelles unités en cours de construction et pour la modernisation des anciennes installations.
— Lavage du CO + $CO_2$ à l'aide d'une solution cupro-ammoniacale. On retient ainsi en même temps ces impuretés jusqu'à 200 p.p.m. $CO_2$ et 30 p.p.m. CO.
En comparaison à la mécanisation, ce procédé présente les désavantages suivants: le CO absorbé n'est pas récupéré; des pertes d'hydrogéne surviennent par absorption dans les solutions sous pression; il nécessite de grands frais d'exploitation et d'investissement.
— Lavage du CO à l'azote liquide. On élimine de cette façon le méthane et l'aragon, obtenant ainsi le meilleur gas de synthèse. Ce procédé nécessite de grandes investissements, des frais d'exploitation élevés et des pertes de CO avec les gaz d'expansion ont également lieu.
L'utilisation du lavage des traces de CO—$CO_2$ du gaz de synthèse par méthanisation ou son lavage à l'aide d'une solution cupro-ammoniacale exige que le gaz, après s'être reformé, ait un contenu de méthane aussi réduit que possible afin de réduire les pertes d'hydrogène par expansion.
Après le lavage du gaz de synthèse à l'aide d'une solution cupro-ammoniacale ou avant son lavage par de l'azote liquide, il est nécessaire d'éliminer les traces de $CO_2$ jusqu'à 8 p.p.m., à l'aide de solution alcalines.


Rev. Chim. **20**, 1969 nr, 2, p. 69
C.D. 622.763:66.07.


I. Peteu: **Evolution du procédé pour la fabrication de la soude**

Partant du procédé Leblanc, on montre l'évolution du processus de fabrication de la soude, ayant pour but d-augmenter le degré d'utilisation de la matière première qui, dans le procédé Solvay, ne représente que 36%.


Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 2, p. 79
C.D. 661.321.


I. C. Răducanu, G. A. Circo: **Certains aspects concernant la corrosion des installations métalliques venant en contact avec les eaux acides des exploitations minièrs**

Le but de cet article est de déterminer la vitesse de corrosipn de certaines installations métalliques existant dans des exploitations minières, venant en contact avec le milieu souterrain, le sol et les eaux acides des mines, et de préconiser certaines mesures pour prévenir et combattre la corrosion.
Dans cet article on a déterminé: l'acidité des eaux et du sol dans quelques points plus importants de l'entreprise minière Barza et on a établi l'intervalle de pH dans lequel varie l'acidité, ainsi que sa variation en fonction de la température; la conductivité électrolique des eaux de mine dans l'intervalle de température 15—30°C, en établissant les valeurs entre lesquelles elle varie et en observant sa dépendance du pH; l'humidité et la température du sol et des eaux acides, ainsi que la vitesse d'écoulement de ces dernières pour les points étudiés; la composition des eaux et du sol de mine dont les composants principaux ont été déterminés; la vitesse de corrosion de l'acier compris dans les installations dans les conditions existant, autant pour l'eau que pour le sol de mine et en établissant les limites entre lesquelles elles varient avec le temps, celles-ci étant comparées à l'échelle conventionelle servant à apprécier la résistance des métaux à la corrosion, ce qui donne la possibilité d'utiliser un acier ou un autre aux fins indiquées.
Cet article indique quelques méthodes servant à prévenir et à combattre la corrosion des installations pendant leur emploi, afin de réduire dans la plus grande mesure possible la consommation de métal et de prolonger la durée d'emploi des outillages.


Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 2, p. 83
C.D. 620.193:622.2.


C. Ceauşelu: **Automatisations industrielles à des investissements réduits**

L'appareillage de mesurement et de réglage s'est développé et diversifié considérablement au cours des dernières années. Il est devenu en même temps plus cher et plus compliqué. Dans de nombreuses installations chimiques on peut utiliser des appareils simples et bon marché qui bien que moins précis sont, par contre, rebustes et peuvent être aisément exploités.
La présentation de solutions, d'appareils et de schémas d'automatisation simples permet au personnel de l'exploitation de résoudre de façon économique une série de problèmes posés par les processus technologiques.


Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 2, p. 97
C.D. 66:621-52:658.14/.17

P. N. Ştefănescu

# O SINTEZĂ SIMPLA A ACIDULUI 3-INDOLILACETIC

Acidul 3-indolilacetic, cunoscut şi sub numele de heteroauxină, este un stimulator de creştere al plantelor, fiind folosit în agricultură ca activator al formării şi creşterii rădăcinilor, la înmulţirea prin butaşi a arborilor, pomilor fructiferi şi plantelor perene industriale. De asemenea, se mai utilizează cu rezultate foarte bune, la transplantarea arborilor, la altoirile de calitate şi la mărirea recoltelor în culturile agricole.

Din simpla enumerare a celor de mai sus, destul de succintă de altfel, rezultă importanţa aplicării pe scară cît mai largă a stimulatorilor de creştere în agricultură, pomicultură şi hortiviticultură.

În cazul ţării noastre, în care aceste ramuri ale economiei joacă un rol important, se impune folosirea agrochimiei într-o măsură tot mai mare.

În literatura de specialitate sînt descrise numeroase metode privind sinteza acidului 3-indolilacetic, metode care se pot clasifica în două mari categorii:

— metode de fixare pe nucleul indolic a unei catene laterale în poziţia 3;

— metode de ciclizare a unor compuşi intermediari care duc la formarea acidului 3-indolilacetic.

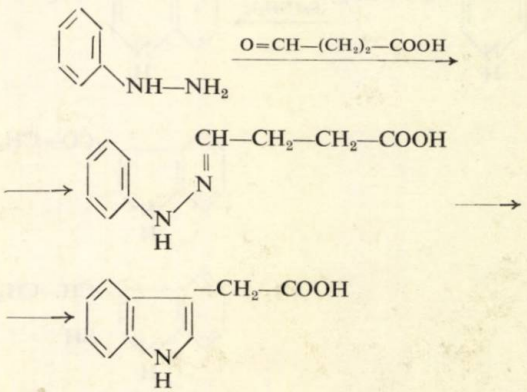
**Metode de fixare pe nucleul indolic a unei catene laterale în poziţia 3**

Pentru formarea sau fixarea în poziţia a 3-a a restului acetil, sînt folosite diverse posibilităţi. Unii autori prepară mai întîi β-indolilacetonitrilul fie prin alchilarea directă a indolului cu ajutorul dietilaminoacetonitrilului [1], fie folosind procedee mai mult sau mai puţin laborioase, cum ar fi condensarea N-acetilindoxilului cu acid cianacetic [2], tratarea indolului cu cianură de potasiu şi formaldehidă [3] sau, în sfîrşit, metode care pleacă de la gramină [4, 5]. Tot în aceeaşi categorie mai sînt cuprinse şi acele metode bazate pe formarea unor intermediari organomagnezieni [6—12].

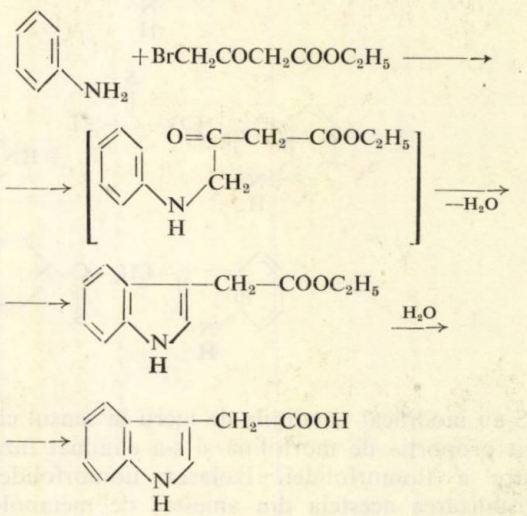
De menţionat sînt metodele care duc direct la produsul urmărit, cum este de exemplu cazul tratării indolului cu diazoacetat de etil [13—15], sau glicolat de potasiu sub presiune [16—18], cît şi acelea care au ca fază intermediară acidul 3-indolilglioxilic [19, 20].

**Metode de ciclizarea unor compuşi intermediari care duc la formarea acidului 3-indolilacetic**

Numeroşi cercetători au sintetizat atît acidul, cît şi alţi compuşi indolici, folosind diverse variante ale metodei lui Fischer [21—25]:




Mai noi sunt metodele bazate pe ciclizarea α-arilaminocetonelor [26—29]:




În afara metodelor descrise, există încă numeroase variante, care nu aduc decît unele contribuţii şi anume în ceea ce priveşte îmbunătăţirea randamentului.

Un examen al acestor metode, după clasificarea făcută de noi, permite tragerea următoarelor concluzii:

— metodele bazate pe sinteza acidului 3-indolilacetic care pleacă de la indol, sînt uşor de realizat şi duc la randamente mari; prezintă însă dezavantajul că indolul este dificil de procurat.

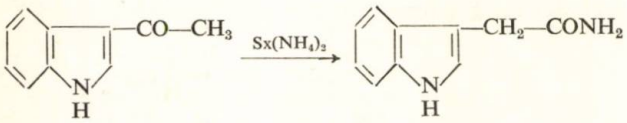
— metodele bazate pe ciclizarea unor compuşi intermediari care duc la formarea acidului 3-indolil-

acetic, în afara avantajului că nu necesită indol, duc însă la randamente mici și sînt în general mai dificile.

Cu prilejul unor cercetări întreprinse încă din anul 1960 privind obținerea unor compuși din seria indolului [30—31] s-a pus la punct o nouă sinteză simplă și ușor de realizat a acidului 3-indolilacetic.

**Metoda originală**

O sinteză interesantă de preparare a amidelor plecînd de la metilcetone, este metoda lui Willgerodt [32—35]. Din studiul literaturei rezultă că această metodă nu a fost aplicată în seria indolului. S-a considerat că ar fi indicat să fie aplicată la obținerea 3-indolilacetamidei:



Pentru aceasta, 3-acetilindolul a fost supus reacției Willgerodt, folosind metoda obișnuită, care constă în încălzirea la circa 220°C, într-o autoclavă, a unui amestec de 3-acetilindol, polisulfură de amoniu și dioxan timp de 10 ore.

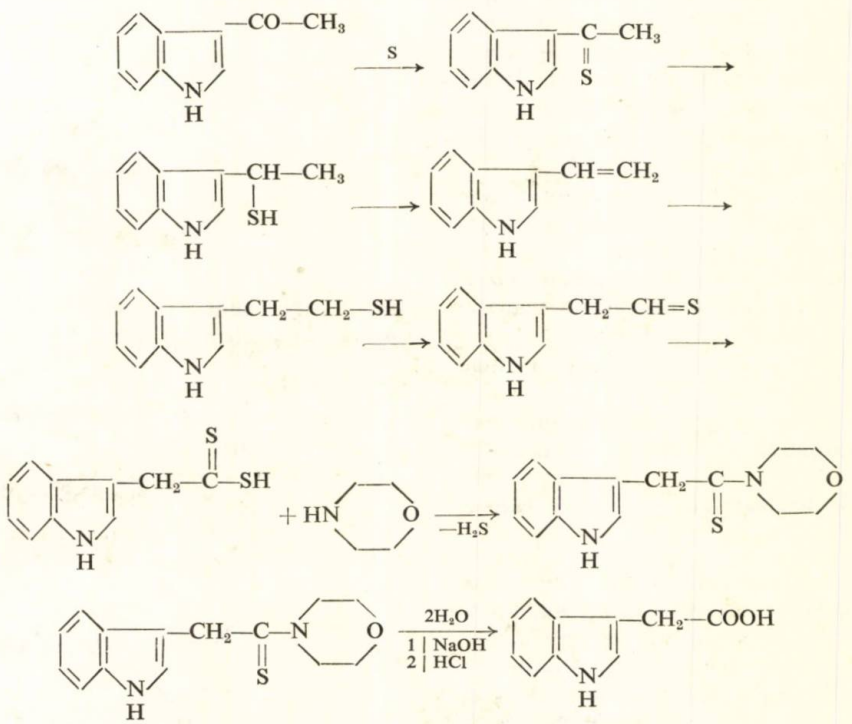
S-au obținut randamente nesatisfăcătoare (1—2%), identificarea 3-indolilacetamidei și a acidului 3-indolilacetic făcîndu-se prin reacții de culoare, comparativ cu etaloane, în urma cromatografiei pe hîrtie.

S-a încercat atunci aplicarea variantei Kindler [36], care ar duce direct la obținerea acidului 3-indolilacetic.

Metoda constă în încălzirea la temperatura de 120°C a 3-acetilindolului cu sulf și morfolină. Acidul 3-indolilacetic precipită prin acidularea soluției, fiind insolubil în apă.

În urma experimentărilor de laborator s-a reușit să se obțină cu un randament de 72% [37].

Se consideră că au loc următoarele reacții:



S-au modificat condițiile de lucru în sensul că s-a mărit proporția de morfolină și s-a eliminat faza de izolare a tiomorfolidei. Izolarea tiomorfolidei și recristalizarea acesteia din amestec de metanol-eter este necesară atunci cînd materiile prime nu au fost suficient de pure, sau cînd reacția nu a decurs în condițiile prescrise.

Metoda se pretează la aplicare industrială, nefiiind dificil de realizat, are faze puține, nu necesită reactivi scumpi și are randament satisfăcător.

**Partea experimentală**

3-acetilindolul s-a preparat prin acțiunea clorurii de acetil asupra magnezilindolului [6]. Indolul folosit avea p.t. 50—51°C (literatura indica 52°C). 3-acetilindolul obținut are p.t. 180°C (literatura indică 189°C), randament 93%, se prezintă sub formă de cristale albe.

$C_{10}H_9NO$ (M 159, 19)

calculat: N 8,79
găsit : N 8,61

La o mică probă s-a făcut picratul, obținîndu-se din eter de petrol sub formă de cristale galben-roșii, cu p.t. 182°C (literatura indică 183°C).

Acidul 3-indolilacetic se obține prin introducerea într-un balon rotund prevăzut cu refrigerent ascendent, a 0,3 moli de 3-acetilindol, 0,45 moli de sulf sublimat, 1,0 moli de morfolină.

Amestecul se încălzește pe baie de ulei la temperatura de 160°C (temperatura băii) timp de 15 ore.

În timpul reacției are loc degajare de hidrogen sulfurat; la sfîrșit se îndepărtează excesul de morfolină

prin distilare în vid, la produsul din balon se adaugă 600 ml soluție de hidroxid de sodiu 10% și se refluxează timp de 8—10 ore; sfîrșitul hidrolizei este indicat prin aceea că, masa brună de tiomorfolidă s-a descompus și nu mai plutește în masa lichidului, rezultînd o soluție clară de culoare roșie închis.

Soluția se încălzește în continuare timp de 30 min cu puțin cărbune decolorant, se filtrează și se lasă să se răcească. După răcire, se aduce la *p*H 3 cu acid clorhidric concentrat. Are loc o degajare puternică de hidrogen sulfurat, iar acidul 3-indolilacetic precipită.

Se lasă la rece peste noapte, după care se filtrează. Se obține acid 3-indolilacetic cu un randament de 72%. Prin recristalizare din eter are p.t. 165°C (cu descompunere),

$C_{10}H_9NO_2$ (GM 175,19)

calculat: C 68,51 H 4,60 N 7,99
găsit: C 68,40 H 4,51 N 8,10

**Bibliografie**


1. Eliel, P. și Murphy, A. În: J. Am. Chem. Soc., 1953, **75**, p. 589.
2. Nenițescu, C. D. și Răileanu, D. În: Ber., 1958, **91**, p. 1 141.
3. Coker, J. N., Mathre, O. B. și Todl W. H. În: J. Org. Chem., 1963, **28**, p. 589.
4. Hamlin, K. E. și Fischer, F. E. În: J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, p. 5 007.
5. Witkop, A. A. În: J. Am. Chem. Soc., 1954, **76**, p. 5 583.
6. Oddo, B. și Sesza, L. În: Gazz. Chim. Ital., **41**, 1911, p. 237.
7. Oddo, B. și Adolfo, A. În: Gazz. Chim. Ital., **57**, 1927, p. 827.
8. Majima, R. și Toshio. Hosino, În: Ber., **588**, 1923, p. 2 042.
9. Majima, R., Unno, T. și Ono, K., În: Ber., **55**, 1922, p. 3 854.
10. Speeter, M. E. și Anthoni, W. C. În: J. Am. Chem. Soc., **76**, 1954, p. 6 208.
11. Speeter, M. E. În: J. Am. Chem. Soc., **73**, 1951, p. 5 514.
12. Fox, S. W. și Bullock, M. W. În: J. Amer. Chem. Soc., **73**, 1951, p. 2 754, 2 756, 5 155.
13. Jackson, R. W. și Manșke, R. H., Canad. J. Ress., **13**, 1935, p. 170.
14. Badger, G. M., Christie, B. J. și Prike, J. N. În: J. Chem. Soc., 1958, p. 1 179.
15. Nenițescu, C. D. În: Ber., **58**, 1925, p. 1 063.
16. Pratt, E. F. și Werble, E. În: J. Am. Chem. Soc., **72**, 1950, p, 4 638.
17. Pratt, E. F. și Batimer, L. W. În: J. Am. Chem. Soc., **79**, 1957, p. 5 248.
18. Johnson, H. E. și Crosby, D. G. În: J. Org. Chem., **28**, 1963, p, 1 246.
19. Giua, M. În: Gazz. Chim. Ital., **54**, 1924, p, 593.
20. Meisenheimer, N. Lieb. Ann. der Chem., **84**. 1921, p. 423,
21. Shaw, E. În: J. Am. Chem. Soc., **77**, 1955, p, 4319.
22. Bullock, M. W. și Fox, S. W. În: J. Am. Chem. Soc., **73**, 1951, p. 5 155.
23. Fox, S. W. și Bullock, M. W. În: J. Am. Chem. Soc., **73**, 1951, p. 2 756.
24. King, F. E. și Ecuyer, P. În: J. Chem. Soc., 1934, p. 1 901.
25. Bullock, M. W. și Fox, S. W. În: J. Am. Chem. Soc., **73**, 1951, p. 5 157.
26. Lenzi Jeanne, Teză de doctorat, Fac. chimie, Paris, 1962.
27. Julia, M. și Tchernoff, G. În: Bull. Soc. Chim., 1960, p. 741.
28. Julia, M., Manourdy, P. și Igolen, J. C. R. Acad. sci., 1960, **251**, p. 394.
29. Julia, M. și Lenzi, M. În: J., Bull. Soc. Chim. France, 1962, p. 1 051.
30. Ștefănescu, P. În: Rev. de Chimie, **8**, 1968, p. 444.
31. Ștefănescu, P., În: Rev. de Chimie, **11**. 1958, p. 639.
32. Willgerodt, C. În: Ber., **20**, 1887, p. 2 468.
33. Willgerodt, C. În: Ber., **21**, 1887, p. 534.
34. Willgerodt, C. În: Prakt. Chem., **80**, 1909, p. 183.
35. Willgerodt, C. și Hambrecht, W. În: J., Prakt. Chem., **81**, 1910, p. 74.
36. Kindler, K. În: Ber., **74**, 1941, p. 421.
37. Ștefănescu P. Brevet al Republicii Socialiste România nr. 53. 449.



CONSILIUL NAȚIONAL AL INGINERILOR
ȘI TEHNICIENILOR

SECȚIA DE CHIMIE

**Comisia de Chimie Analitică**

Vă invită să luați parte la Ciclul de Conferințe cu tema:

METODE MAGNETICE DE ANALIZĂ

PROGRAM

| | |
|---|---|
| 19 februarie 1969. | — Principiile fizice ale metodelor magnetice de analiză |
| *Dr. V. Lupeni* | — I.F.A. București |
| *Dr. V. Grecu* | — Universitatea București |
| 18 martie 1969 | — Studiul combinațiunilor anorganice prin R.P.B. |
| Chim. *O. Constantinescu* | — I.F.A. București |
| 15 aprilie 1969 | — Studiul combinațiunilor organice prin metode magnetice |
| Chim. *I. Silberg* | — Academia Republicii Socialiste România — Filiala Cluj Institutul de Chimie |

*Conferințele vor avea loc la C.N.I.T., Calea Victoriei nr. 118, etaj I, ora 18*

# SCURTE COMUNICĂRI

Nina Uricaru, Lidia Dimofte
M. Sterescu şi I. Rizescu:

**Identificarea şi dozarea mentolului, camforei şi eucaliptolului din soluţii uleioase prin cromatografie în faza gazoasă***

Mentolul, camfora şi eucaliptolul, fac parte din grupa terpenoidelor. Asociate cu cloretona (triclorbutanol) şi încorporate în ulei (oleum helianthi), constituie un medicament cu acţiune dezinfectantă rinofaringiană (antiseptică, analgetică şi anestezică), cunoscut în ţară sub denumirea de Mentorin.

Dozarea cantitativă a acestor principii activi din amestec, separarea lor prin procedee analitice uzuale, este practic nerealizabilă, datorită atît faptului că sînt miscibili între ei, cît şi diferenţelor de solubilitate nesemnificative în aceiaşi solvenţi, separare şi mai dificilă în prezenţa uleiului „helianthi" cu care sînt de asemenea miscibili.

Determinarea lor cantitativă din amestec, nu se poate realiza prin metodele recomandate în literatura de specialitate, pentru fiecare component în parte.

Metoda gravimetrică, apreciază conţinutul global în substanţe volatile, dar nu dă nici o indicaţie asupra raportului cantitativ al fiecărui component faţă de total.

S-a încercat rezolvarea acestei probleme prin cromatografie de gaze, care şi-a găsit o aplicaţie eficace şi în analiza terpenelor [1, 2].

În acest scop, autorii şi-au propus să experimenteze separarea în două variante:

*a)* direct pe produs (cu ulei);

*b)* după o prealabilă extracţie a principiilor activi cu un solvent potrivit (fără ulei).

Pe baza datelor din literatură [3] s-au făcut tatonări pe soluţii de referinţă preparate în laborator.

*a.* La transpunerea metodei de separare stabilite, pe o soluţie de referinţă în ulei, s-au observat următoarele abateri:

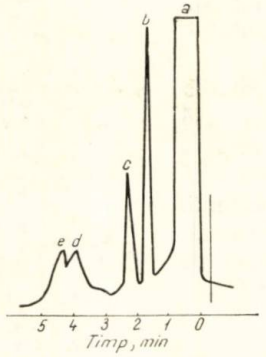



Fig. 1. Cromatograma soluţiei alcoolice de referinţă (luat în lucru 10 μl.):
*a* — alcool etilic; *b* — cloretonă = 100 μg.; *c* — eucaliptol = 63 μg; *d* — camforă = 47 μg; *e* — mentol = 63 μg.

— vîrfurile şi respectiv ariile de sub vîrfuri sînt mai mici, pentru aceleaşi cantităţi de substanţă;

— separarea componenţilor nu mai este atît de netă din cauza cozilor formate datorită diferitelor impurităţi din ulei, ceea ce atrage după sine şi micşorarea picurilor corespunzătoare (fig. 2).

— faptul că ariile obţinute sînt mici, iar delimitarea lor nu se poate executa corect, atrage după sine apariţia unor erori mari de calcul;

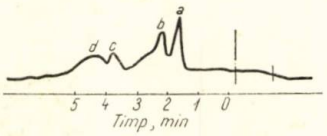



Fig. 2. Cromatograma soluţiei de referinţă în ulei (luat în lucru 10 μl):
*a* — cloretonă = 100 μg; *b* — eucaliptol = 63 μg; *c* — camforă = 47 μg; *d* — mentol = 63 μg.

S-a încercat înlăturarea în parte a inconvenientelor menţionate, prin diluarea soluţiilor uleioase cu diferiţi dizolvanţi. Sensibilitatea catarometrului nu permite însă, să se lucreze cu diluţii prea mari.

*b.* Varianta a 2-a (extracţia principiilor activi cu un dizolvant potrivit şi îndepărtarea uleiului) evită toate inconvenientele provocate de prezenţa uleiului, dar prezintă unele dezavantaje:

— ca dizolvant de extracţie s-a utilizat alcoolul etilic, deoarece este singurul solvent în care sînt solubili toţi componenţii cu excepţia uleiului, însă datorită solubilităţii principiilor activi în ulei, extracţia cu alcool etilic nu este completă;

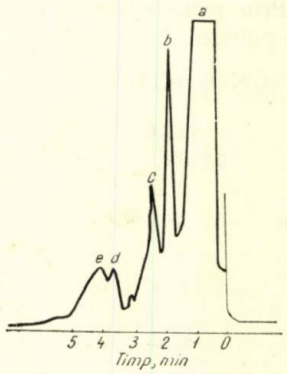



Fig. 3. Cromatograma extractului alcoolic (luat în lucru 10 μl extract alcoolic 1:1 din mentorin):
*a* — alcool etilic; *b* — cloretonă = 100 μg; *c* — eucaliptol = 63 μg; *d* — camforă = 47 μg; *e* — mentol = 63 μg.

— vîrfurile obţinute pentru cei patru componenţi din extractul alcoolic sînt întrutotul asemănătoare cu cele obţinute pe soluţiile de referinţă în alcool, în ceea ce priveşte aspectul grafic, ceea ce, împreună cu timpii de reţinere specifici, face posibilă o identificare corectă a componenţilor, precum şi aprecierea semicantitativă a proporţiilor în care se găsesc faţă de total. Din tabela 1 rezultă că erorile nu depăşesc ±10% (fig. 3).

**Tabela 1**

| Nr. | Cloretonă, % | | | Eucaliptol, % | | | Camforă, % | | | Mentol, % | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | luat, g | găsit, g | eroare, % | luat, g | găsit, g | eroare, % | luat, g | găsit, g | eroare, % | luat, g | găsit. g | eroare, % |
| 1 | 1,05 | 1,145 | +9 | 0,630 | 0,580 | −8 | 0,472 | 0,430 | −9 | 0,631 | 0,587 | −7 |
| 2 | 1,00 | 0,930 | −7 | 0,628 | 0,659 | +5 | 0,471 | 0,438 | −7 | 0,628 | 0,572 | −9 |
| 3 | 1,07 | 1,155 | +8 | 0,631 | 0,575 | −9 | 0,470 | 0,433 | −8 | 0,628 | 0,653 | +4 |
| 4 | 1,10 | 1,001 | −9 | 0,631 | 0,594 | −6 | 0,468 | 0,496 | −6 | 0,630 | 0,580 | −8 |
| 5 | 1,02 | 0,939 | −8 | 0,630 | 0,649 | +3 | 0,470 | 0,507 | +8 | 0,630 | 0,586 | −7 |

În aceste experienţe preliminare, s-au stabilit condiţiile optime de separare a componenţilor, precum şi timpii de reţinere pe coloană pentru fiecare din ei, în parte.

S-a lucrat cu un cromatograf Siemens, tip Universal, cu catarometru; ca fază staţionară s-a ales dodecilftalatul, iar ca gaz purtător hidrogenul. În condiţiile stabilite, se obţin vîrfuri de eluţie specifice pentru fiecare componentă (fig. 1).

— după un număr de 3—4 determinări, din cauza uleiului care nu se elimină, coloana nu mai separă şi trebuie reactivată prin spălări cu solvenţi, timp îndelungat;

— trebuie ţinut seama că uleiul „helianthi" nu are totdeauna aceeaşi compoziţie, deci nu este posibilă introducerea unei corecţii, valabile pentru toate şarjele de producţie.

Cromatografierea produsului ca atare, prezintă avantajul că prin intervenţia unor prelucrări suplimentare nu se denaturează conţinutul real în principii activi.

Cu această metodă s-au analizat probe din producţie obţinîndu-se rezultate corespunzătoare. Analiza probelor s-a efectuat prin compararea cromatogramelor extractului alcoolic obţinut din acestea cu cromatograma extractului alcoolic al unei probe de referinţă.

1. Singliar, N. Practica cromatografiei pe gaze. Bucureşti, Editura tehnică, 1963.
2. Săndulescu, D. Cromatografie experimentală de gaze. În: Rev. chim. 12, nr. 1—11, 1961.
3. ***Metodi d'annalisi delle produzione galenica, 1961, Milano, Editura Carlo Erba, 1961.

* Lucrarea a fost prezentată la Congresul naţional de farmacie, 7—9 noiembrie, 1968.

M. Constantinescu

# PURIFICAREA FINALĂ A GAZULUI DE SINTEZĂ DE CO, $CO_2$, $CH_4$, $O_2$, Ar

La ieşirea din instalaţia de purificare a $CO_2$ gazul de sinteză are compoziţia dată în tabela 1.

**Tabela 1**

| Compoziţia | Procedeul Uhde – Topse, % | Procedeul GIAP, % | Procedeul Montecatini, % |
|---|---|---|---|
| $CO_2$ | 0,8 | 0,5 | 0,5 |
| CO | 2,09 | 4,0 | 3,5 |
| $H_2$ | 72,45 | 93,0 | 93,0 |
| $N_2$ + Ar | 24,14 | 2,0 | 2,0 |
| $CH_4$ | 0,24 | 0,5 | 1,0 |

După cum reiese din tabelă, din gazul de sinteză trebuie eliminate în continuare 0,5—0,8% $CO_2$; 2—4% CO, iar la procedeul GIAP şi Montecatini metanul şi argonul prin spălare cu azot lichid. Îndepărtarea finală a CO + $CO_2$, din gazul de sinteză, pînă la concentraţia de 30 p.p.m. CO şi 8 p.p.m. $CO_2$ se realizează prin unul din următoarele procedee:

— Metanizarea urmelor de CO + $CO_2$ pe catalizator de nichel. Acest procedeu se foloseşte în cazul conversiei CO cu catalizatori activi la temperatură scăzută, cînd concentraţia CO + $CO_2$ scade pînă la 0,1—0,4% CO + $CO_2$. În acest caz, pentru eliminarea $CO_2$ înainte de metanizare se recomandă spălarea cu carbonat de potasiu fierbinte.

— Spălarea CO + $CO_2$ din gaz cu soluţie cuproamoniacală. Prin aceasta se reţine concomitent CO pînă se ajunge la concentraţia de maximum 30 p.p.m., iar $CO_2$ pînă la concentraţia de maximum 200 p.p.m. În acest caz conversia se realizează cu catalizatori activi, la temperatura de 350—400°C. Este necesară şi eliminarea urmelor de $CO_2$ pînă la 3—8 p.p.m. cu soluţie de apă amoniacală sau de hidroxid de sodiu.

— Spălarea cu azot lichid, se efectuează după conversia CO la temperatura de 350—400°C. În acest caz eliminarea $CO_2$ din gazul de sinteză pînă la 0,5% se realizează cu carbonat de potasiu fierbinte urmat de o spălare cu apa amoniacală pînă la 130—150 p.p.m. $CO_2$ şi de o spălare cu o soluţie de hidroxid de sodiu pînă la 3—8 p.p.m. $CO_2$. Prin spălarea cu azot lichid se elimină metanul şi argonul din gazul de sinteză.

De multe ori în cazul spălării cu azot lichid sau cu soluţie cuproamoniacală, gazul proaspăt, înainte de a intra în circuitul de sinteză, se supune metanizării urmelor de CO + $CO_2$.

Utilizarea spălării gazului de sinteză de urmele de CO + $CO_2$ prin metanizare sau spălare cu soluţie cuproamoniacală, necesită ca gazul după reformare să aibă un conţinut cît mai mic de metan pentru a reduce pierderile de hidrogen prin expansiune.

## I. PURIFICAREA CO ŞI $CO_2$ DIN GAZUL DE SINTEZĂ PRIN METANIZARE

Prin metanizare se înţelege reducerea CO şi $CO_2$ din gazele de sinteză la metan cu ajutorul hidrogenului de la circa 0,3% la 0,001% CO + $CO_2$. Concomitent are loc şi consumarea oxigenului din gaz cu formare de apă. Metanizarea ca metodă de epurare ca CO a fost folosită înainte de anul 1920 de Claude şi Casales care au realizat reacţia de metanizare la presiuni foarte mari. Prin folosirea metanizării se înlocuieşte instalaţia costisitoare de spălare a CO din gazul de sinteză cu una din metodele cunoscute: spălarea cu o soluţie cuproamoniacală sau spălarea cu azot lichid. Se foloseşte în mod obişnuit după conversia CO cu vapori de apă cu catalizatori activi la temperatură joasă de circa 200—250°C, însă în multe cazuri se foloseşte şi ca purificare finală după eliminarea CO din gaze prin spălare cu azot lichid.

La instalaţia de presiune medie gazul de sinteză supus metanizării nu trebuie să conţină mai mult de 0,2—0,4% CO şi $CO_2$, pentrucă prin aceasta cresc pierderile de gaz de sinteză cu gazele de expansiune din circuitul de sinteză.

La instalaţia de sinteză a amoniacului la presiunea de 1 000 atm se admite o cantitate mai mare de gaze inerte în circuitul de sinteză şi pentru aceasta gazul supus metanizării poate să conţină pînă la 1,5% CO.

Metanizarea are loc la presiuni între 1—1 000 atm cu catalizator de nichel care lucrează la temperaturi cuprinse între 150—400°C sau cu catalizatori de fier uzat pentru sinteza amoniacului la temperaturi între 150—280°C [1, 3].

Reacţiile care au loc la metanizarea CO şi $CO_2$ sînt inversul reacţiilor de reformare a metanului cu vapori de apă:

$$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O \quad \Delta H^0_{298} = -49{,}27 \text{ kcal/mol} \quad (1)$$

$$CO_2 + 4H_2 = CH_4 + 2H_2O \quad \Delta H^0_{298} = -39{,}43 \text{ kcal/mol} \quad (2)$$

În acelaşi timp pot avea loc şi reacţiile de conversie

**Tabela 2**

VARIAȚIA EFECTULUI TERMIC $\Delta H^\circ$, în kcal/mol, cu temperatura, K°

| Nr. crt. | Reacția | Efectul termic $\Delta H^\circ$ în kcal/mol la temperatura, K° | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 298,16 | 300 | 400 | 500 | 600 |
| 1 | $CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$ | —49,27 | —49,29 | —50,35 | —51,28 | —52,06 |
| 2 | $CO_2 + 4H_2 = CH_4 + 2H_2O$ | —39,43 | —39,45 | —40,64 | —41,76 | —42,76 |
| 3 | $CO + H_2O = CO_2 + H_2O$ | — 9,838 | — 9,837 | — 9,71 | — 9,52 | — 9,29 |
| 4 | $H_2 + 1/2O_2 = H_2O$ | —57,79 | —57,80 | —58,04 | —58,27 | —58,49 |

**Tabela 3**

VARIAȚIA ENERGIEI LIBERE $\Delta G^\circ$ (kcal/mol) cu temperatura (K°)

| Nr. crt. | Reacția | Energia liberă $\Delta G^\circ$ în kcal/mol la temperatura, K° | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 300 | 400 | 500 | 600 |
| 1 | $CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$ | —33,87 | —28,57 | —23,01 | —17,28 |
| 2 | $CO_2 + 4H_2 = CH_4 + 2H_2O$ | —27,07 | —22,77 | —18,16 | —13,35 |
| 3 | $CO + H_2O = CO_2 + H_2O$ | — 6,79 | — 5,80 | — 4,85 | — 3,93 |
| 4 | $H_2 + 1/2O_2 = H_2O$ | —61,41 | —59,31 | —57,20 | —55,08 |

**Tabela 4**

VARIAȚIA CONSTANTELOR DE ECHILIBRU CU TEMPERATURA

| Nr. crt. | Reacția | Constanta de echilibru la temperatura, K° | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 300 | 400 | 500 | 600 |
| 1 | $CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$ | $4{,}75 \cdot 10^{24}$ | $4{,}1 \cdot 10^{15}$ | $1{,}15 \cdot 10^{10}$ | $1{,}97 \cdot 10^{6}$ |
| 2 | $CO_2 + 4H_2 = CH_4 + 2H_2O$ | $5{,}4 \cdot 10^{19}$ | $2{,}76 \cdot 10^{12}$ | $8{,}7 \cdot 10^{7}$ | $7{,}3 \cdot 10^{4}$ |
| 3 | $CO + H_2O = CO_2 + H_2O$ | $8{,}97 \cdot 10^{4}$ | $1{,}47 \cdot 10^{3}$ | $1{,}26 \cdot 10^{2}$ | 27,08 |
| 4 | $H_2 + 1/2O_2 = H_2O$ | $6{,}12 \cdot 10^{39}$ | $1{,}73 \cdot 10^{29}$ | $7{,}68 \cdot 10^{22}$ | $4{,}28 \cdot 10^{18}$ |

a CO cu vapori de apă și de reducere a oxigenului cu hidrogenul din gaz:

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2 \quad \Delta H^0_{298} = -9{,}8 \text{ kcal/mol} \quad (3)$$

$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O \quad \Delta H^0_{298} = -57{,}79 \text{ kcal/mol} \quad (4)$$

Reacțiile (1), (2) și (4) au loc cu degajare de căldură. Cantitatea de căldură crește o dată cu temperatura, iar ca urmare a creșterii temperaturii se deplasează echilibrul spre stînga. Reacția (3) are loc, de asemenea, cu degajare de căldură, însă, căldura degajată scade cu creșterea temperaturii și ca urmare echilibrul este deplasat spre dreapta. Variația efectului termic $\Delta H^0$ cu temperatura pentru reacțiile (1), (2), (3), și (4) este redată în tabela 2 [2].

Reacțiile (1), (2), (3) și (4), au energia liberă de formare negativă, deci toate reacțiile sînt posibile termodinamic. Variația energiei libere de formare cu temperatura este dată în tabela 3.

Posibilitatea ca reacțiile să aibă loc de la stînga la dreapta scade o dată cu creșterea temperaturii.

Variația constantelor de echilibru pentru reacțiile (1), (2), (3) și (4), cu temperatura este dată în tabela 4 [3].

Valoarea constantelor de echilibru scade cu creșterea temperaturii pentru reacțiile (1), (2), (3) și (4). Reacțiile avînd loc cu micșorarea volumului, creșterea presiunii deplasează echilibrul spre dreapta, pentru reacțiile (1), (2), (4), iar pentru reacția (3), care are loc fără variație de volum, presiunea nu influențează. Cu toate că reacțiile de metanizare, conversie și arderea hidrogenului au loc cu degajare mare de căldură, realizarea practică nu este greoaie în ceea ce privește eliminarea căldurii din zona de reacție, deoarece procesul de metanizare se folosește la conținuturi mici de $CO + CO_2 + O_2$ în gaz [5,7].

Transformarea CO și $CO_2$ în metan și reducerea oxigenului la apă, necesită o cantitate mare de hidrogen și din această cauză este necesar ca conținutul lor în gazul supus metanizării să fie cît mai scăzut [6]. Metanul este un gaz inert în circuitul de sinteză a amoniacului din care cauză trebuie purjat continuu și o dată cu el se produce o pierdere de 6—7 mol de gaz de sinteză/mol metan după cum reiese din figura 1.

Pentru metanizarea cantităților mici de CO din gazul de sinteză se folosesc catalizatori cu 76—78% NiO și 20—22% $Al_2O_2$, la presiuni joase între 3—17 atm și temperaturi între 150—400°C. Gazul de sinteză

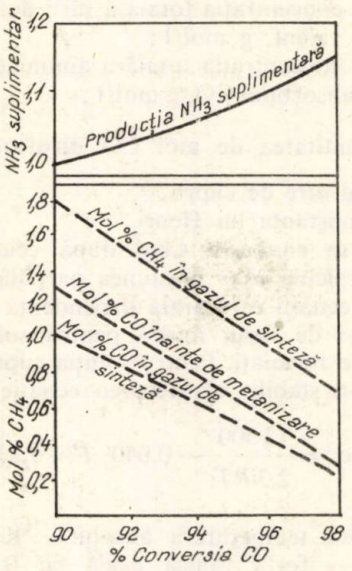



Fig. 1. Producția suplimentară de amoniac pe mol $CH_4$, în funcție de gradul de conversie al CO.

înainte de metanizare trebuie purificat de sulf care nu trebuie să depășească maximum 1 mg de sulf total/Nm³. Se poate metaniza și gazul proaspăt de sinteză înainte de introducerea în circuitul de sinteză, la presiuni ridicate. În acest caz se folosesc catalizatori uzați de la sinteza amoniacului. Catalizatorul uzat înainte de a fi scos din coloana de sinteză se pasivează cu un curent de azot, cu 0,3, 0,5% $O_2$ și apoi se introduce în instalația de metanizare în

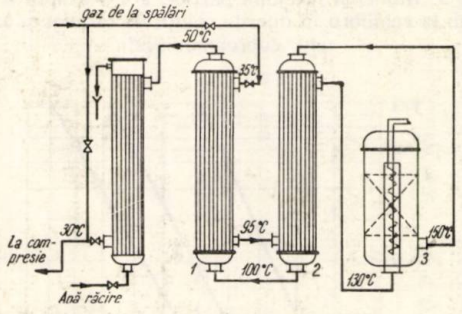



Fig. 2. Instalația de precataliză:
*1, 2* — schimbător de căldură; *3* — reactor de metanizare.

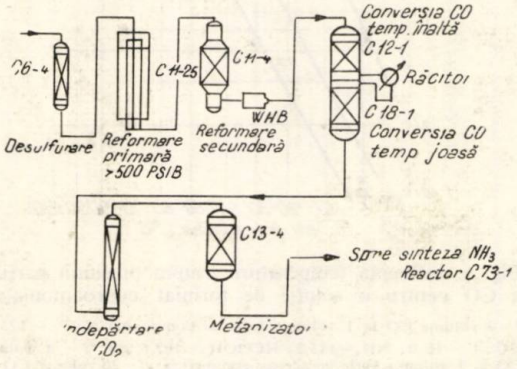



Fig. 3. Instalația pentru producerea gazului de sinteză.

care este supus reducerii în curent de hidrogen înainte de folosire. Schema instalației de metanizare a CO + + $CO_2$ + $O_2$ în cantitate de 40—50 p.p.m. în gazul de sinteză folosită după spălarea cu azot lichid este dată în figura 2. Se folosește catalizator de nichel la temperatura de 150°C și presiunea de 12 atm.

Schema instalației de metanizare a urmelor de CO + $CO_2$ + $O_2$ din gazul de sinteză, care folosește conversia CO la temperatură joasă urmată de spălarea $CO_2$ cu carbonat de potasiu fierbinte este dată în figura 3. Instalația de metanizare folosește catalizator de tip CCI—C 13—4, pentru reducerea concentrației de CO + $CO_2$ rezidual sub 5—10 p.p.m. în gazul de sinteză. Viteza de reacție dintre moleculele reactanților adsorbiți pe centrii activi al catalizatorului este factorul care limitează viteza procesului.

Metanizarea urmelor de CO, $CO_2$ și reducerea oxigenului din gazul de sinteză este utilizată în cazul conversiei CO cu catalizatori activi la temperatură joasă. Conversia la temperatură joasă asigură conținutul de CO + $CO_2$ în gazul convertit sub 0,2—0,4%, ca urmare în cazul procedeului de metanizare se realizează un consum mic de hidrogen și pierderi mici de gaz de sinteză cu metanul care se expandează din circuitul de sinteză.

Se asigură în gazul metanizat CO sub 5 p.p.m. ceea ce este suficient pentru gazul de sinteză. Se reduc investițiile costisitoare pentru instalațiile clasice de îndepărtare a CO din gazul de sinteză prin spălare cu soluție cuproamoniacală sau cu azot lichid reducîndu-se consumurile mari de energie electrică.

## II. PURIFICAREA OXIDULUI DE CARBON A $CO_2$ ȘI $O_2$ DIN GAZUL DE SINTEZĂ PRIN SPĂLARE CU SOLUȚII CUPROAMONIACALE [22]

Spălarea cu soluții cuproamoniacale este cel mai vechi procedeu întrebuințat pentru purificarea gazului de sinteză, obținut prin reformarea metanului cu vapori de apă, de CO + $CO_2$ + $O_2$. Procesul de spălare a CO cu leșie cuproamoniacală se bazează pe formarea de săruri complexe a CO cu sărurile cuprului monovalent.

Se întrebuințează soluțiile sărurilor cuproamoniacale ale acizilor carbonic, formic și acetic, cu toate că s-au produs și alte săruri de acizi slabi. Nu se folosesc săruri de acizi tari ale cuprului-monovalent pentru absorbția CO, pentrucă sînt foarte corosive și pentrucă absorbția CO are loc mai complet cînd anionul soluției este format de un acid slab. Soluția se regenerează prin încălzire, pentrucă presiunea parțială a CO asupra soluției crește mult o dată cu creșterea temperaturii pînă la 70°C, ducînd la descompunerea complexului și degajarea oxidului de carbon. O dată cu oxidul de carbon, prin regenerarea soluției se degajă și $CO_2$ absorbit de soluție ca urmare a caracterului slab bazic al acestuia.

În soluția cuproamoniacală se găsesc în echilibru, în funcție de concentrația amoniacului, ionii amoniacali ai cuprului-monovalent și cuprului-bivalent conform următoarei reacții [15, 16].

$$2\ Cu(NH_3)_2^+ = Cu(NH_3)_4^{2+} + Cu \qquad (5)$$

Raporturile de echilibru dintre cuprul-monovalent și bivalent, în funcție de concentrația amoniacului,

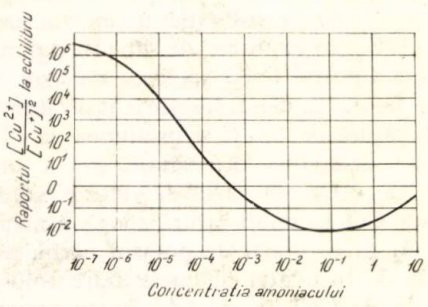



Fig. 4. Concentrațiile $\frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^{+}]^2}$ la echilibru în funcție de concentrația $NH_3$ în soluție.

au fost calculate folosind constantele de instabilitate și valoarea constantei de echilibru și sînt date în figura 4. Se vede că echilibrul: $2Cu^{+} = Cu^{2+} + Cu$ variază puternic în funcție de concentrația amoniacului și pe măsura creșterii concentrației amoniacului el se deplasează spre formarea complexului cuprului monovalent, iar apoi se deplasează spre formarea complexului bivalent.

CO reacționează cu complexul cuproamoniacal după ecuația [14, 22]:

$$Cu(NH_3)_2^{+} + NH_3 + CO = Cu(NH_3)_3CO^{+}, \quad (6)$$

care reprezintă ecuația de absorbție și desorbție a CO. Echilibrul este deplasat spre formarea complexului $Cu(NH_3)_3CO^{+}$ deci spre dreapta cu creșterea concentrației soluției în amoniac, a presiunii parțiale a CO și a concentrației $Cu(NH_3)_2^{+}$.

Reacțiile secundare de absorbție a $CO_2$ au loc conform următoarelor ecuații [23]:

$$2NH_4OH + CO_2 = (NH_4)_2CO_3 \quad (7)$$

$$(NH_4)_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2NH_4 \cdot HCO_3 \quad (8)$$

La concentrații mici de amoniac în soluție sau în caz de exces de $CO_2$ se formează bicarbonat de amoniu în coloana de absorbție care depune.

Complecșii amoniacali ai cuprului-bivalent nu leagă CO, însă prezența lor în soluția absorbantă este necesară pentru a preveni depunerea cuprului metalic [24]. În sistem, în afară de reacțiile de absorbție-desorbție au loc și reacții secundare de oxido-reducere. Cea mai importantă este reacția de reducere a $Cu^{2+}$ de oxidul de carbon la $Cu^{+}$ conform ecuației:

$$2Cu^{2+} + CO + 4HO^{-} = 2Cu^{+} + CO_3^{2-} + 2H_2O, \quad (9)$$

care duce la consumarea $Cu^{2+}$ din soluție și la depunerea Cu metalic conform ecuației:

$$2Cu^{+} = Cu + Cu^{2+} \quad (10)$$

Pentru a preîntîmpina depunerea Cu metalic este necesar ca circa 20% din Cu total să fie sub formă de $Cu^{2+}$. Aceasta se realizează prin suflare de aer în sistem pentru a oxida $Cu^{+}$ la $Cu^{2+}$ conform reacției:

$$4Cu^{+} + O_2 + 2H_2O = 4Cu^{2+} + 4OH^{-} \quad (11)$$

Pentru a se obține dependența dintre presiunea parțială, cantitatea de CO solubilizat și cantitatea de soluție se folosește ecuația [14, 17, 18]:

$$\frac{KH}{Yt} = \frac{m}{(m-1)(mB-A) \cdot P_{CO}} = C_{echilibru} \quad (12)$$

în care:

$A$ este concentrația totală a sării de cupru-monovalent, g mol/l;

$B$ — concentrația totală a amoniacului înaintea absorbției CO, g mol/l;

$\frac{1}{m}$ — cantitatea de mol CO dizolvat la un mol de sare de cupru;

$H$ — constanta lui Henri.

Dacă se cunoaște Ceq, după ecuația stabilită se poate calcula ușor presiunea parțială a CO. S-au stabilit și ecuații care arată dependența Ceq de temperatură și de forța ionică pentru soluțiile cuproamoniacale formiați. Pentru soluția cuproamoniacală formiat s-a stabilit următoarea ecuație:

$$\lg Ceq = \frac{13\,500}{2{,}3RT} - 0{,}040\ I - 9{,}830 \quad (13)$$

în care:

$T$ este temperatura absolută, °K;

$I$ — forța ionică egală cu $0{,}5 \Sigma Ci \cdot Zi$;

$Ci$ — concentrația ionului, g mol/l;

$Zi$ — valența ionului, *i*.

| Sol. g/l | $Cu^{+}$ | $Cu^{2+}$ | $NH_3$ | HCOOH | $CO_2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 53 | 0 | 110 | 142 | 0 |
| 2 | 119 | 2,5 | 117,1 | 166 | 0 |
| 3 | 123,1 | 16 | 114,2 | 162,5 | 0 |
| 4 | 103,1 | 26 | 114,3 | 87,5 | 79,5 |
| 5 | 94,3 | 13 | 136,8 | 0 | 85,4 |
| 6 | 91,8 | 12 | 114,9 | 71 | 52,0 |

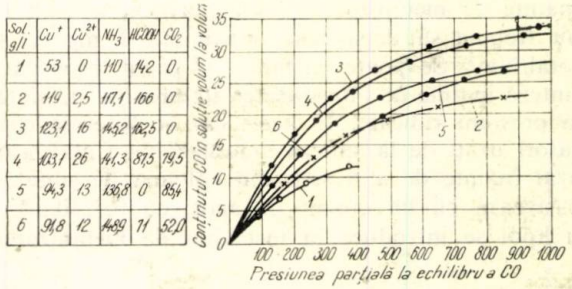



Fig. 5. Influența presiunii parțiale a CO asupra solubilității la echilibru în diferite soluții de formiat și carbonați cuproamoniacali.

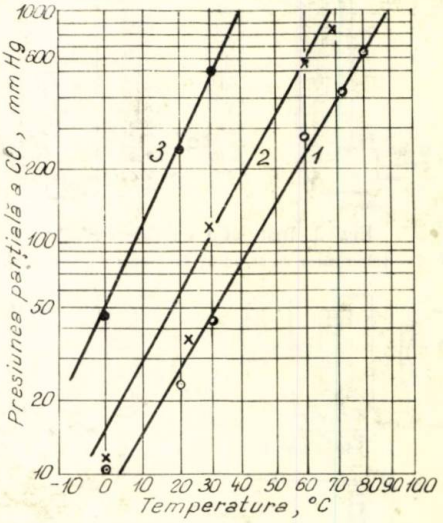



Fig. 6. Influența temperaturii asupra presiunii parțiale a CO pentru o soluție de formiat cuproamoniacal:

*1*—4 volume CO la 1 volum soluție cu compoziția: $Cu^{+}$ — 123,1; $CU^{2+}$ —16,0; $NH_3$—145,2; HCOOH — 162,5 g/l; *2* — 8 volume CO la 1 volum soluție cu aceeași compoziție; *3*—20 volume CO la 1 volum soluție cu aceeași compoziție.

Solubilitatea CO în diferite soluții amoniacale crește o dată cu creșterea presiunii parțiale a CO. În figura 5 se arată influența presiunii parțiale a CO asupra solubilității la echilibru, pentru diferite soluții. Influența temperaturii asupra presiunii parțiale a CO pentru o soluție cuproamoniacală formiat este dată în figura 6, din care se observă că presiunea parțială a CO crește mult cu temperatura. Menținerea unei temperaturi a soluției de circa 5°C este o condiție pentru o bună absorbție a oxidului de carbon.

Presiunea parțială a amoniacului, a apei și a bioxidului de carbon în fază gazoasă asupra soluțiilor cuproamoniacale crește o dată cu creșterea temperaturii, așa cum se prezintă în figura 7.

Soluțiile cuproamoniacale dizolvă și amestec de gaz de sinteză. Pentru soluțiile cuproamoniacale există o proporționalitate directă între solubilitatea amestecului $N_2 + 3H_2$ în soluție și presiune. Datorită creșterii temperaturii la presiune constantă, solubilitatea amestecului de sinteză în soluția cuproamoniacală scade (fig. 8).

Amoniacul mărește solubilitatea cuprului și eficacitatea lui pentru absorbția CO, însă concentrația amoniacului în soluție este limitată de presiunea de vapori a amoniacului asupra soluției care este mare. Reacția de absorbție a CO în exces de amoniac are loc foarte repede, în acest caz procesul de absorbție este limitat de schimbul de masă la suprafața de separație a fazelor. În soluții cu conținut mic de amoniac viteza de reacție este foarte mică și limitează procesul de absorbție. Concentrația maximă în cupru pentru soluția carbonat-cuproamoniacal este de 160—210 g/l pentru soluția formiat cuproamoniacal, însă necesită concentrații mari de amoniac. Soluția de formiat folosită industrial are următoarea compoziție în g/l: Cu total 170—175; Cu + 135—145; $Cu^{2+}$ 25—40; HCOOH 110—120; $CO_2$ 60—70; $NH_3$ 140—150. Prin absorbția CO cu o soluție de formiat cuproamoniacal se pierde treptat acidul formic prin evaporarea acestuia în absorber și regenerator și prin oxidarea lui pînă la $CO_2$ conform reacției:

$$HCOOH + 2Cu^{2+} + 2(OH)^{-} = CO_2 + 2H_2O + 2Cu^{+} \quad (14)$$

Prin scăderea concentrației în acid formic, amoniacul în plus reacționează cu $CO_2$ și ca urmare soluția se apropie de conținutul soluției carbonat cuproamoniacal care are următoarea compoziție în g/l: $Cu^{+}$ 94,3; $Cu^{2+}$ 13; $NH_3$ 136,8; $CO_2$ 85,4.

Soluția acetat cuproamoniacal folosită în industrie are următorul conținut în g/l: $Cu^{2+}$ 22,2; $Cu^{+}$ 90,3; Cu total 112,5; $NH_3$ 150 l; HCOOH 8,5; $CO_2$ 100,2; $CH_3COOH$ 51,1 [20, 21].

Coeficientul de absorbție pentru CO este egal cu $2{,}1 \cdot 10^{-6}$ kg mol/at.s.m$^2$. În condițiile industriale la temperatura de 5°C de intrarea gazului, se atinge circa 70% din raportul teoretic de $CO/Cu^{+}$ egal 1/1.

Soluția cuproamoniacală conține după absorbție între 8—25 Nm$^3$CO/m$^3$ soluție la presiunea totală a sistemului de 325 atm, iar după regenerare conține circa 25 mg CO/l soluție. Gazul spălat conține după absorbția CO între 10—30 ml/m$^3$ la 110 atm. Conținutul $CO_2$ în gaze după spălarea cuproamoniacală

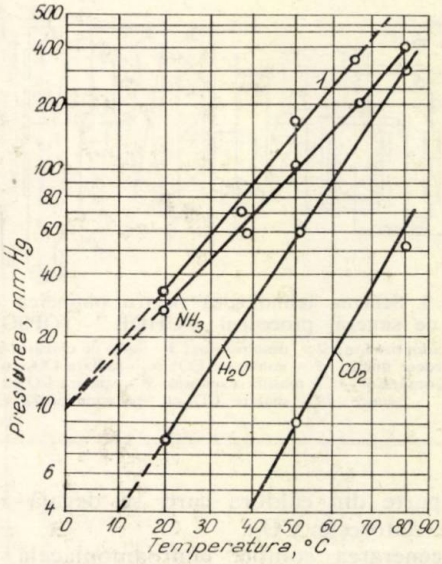



Fig. 7. Presiunea parțială a componenților individuali asupra unei soluții de formiat cuproamoniacal, cu compoziția: $Cu^{+}$ — 122,8; $Cu^{2+}$ — 16,14; HCOOH—80,5; $CO_2$ — 85,0; $NH_3$ — 151,5 g/l.

este sub 100 ml/m$^3$ la 110 atm și ajunge sub 5 ml/m$^3$ după spălarea cu soluție alcalină la 110 atm [19].

Soluțiile cuproamoniacale se prepară în mod obișnuit prin dizolvarea cuprului metal în amoniac, acid și apă în curent de aer pentru oxidarea cuprului și transformarea lui într-o formă solubilă. Cuprul bivalent care se formează favorizează dizolvarea unei cantități suplimentare de cupru metalic, prin oxidarea lui în cupru monovalent.

Absorbția CO în soluții cuproamoniacale are loc cu degajare de căldură. Căldurile diferențiale de dizolvare pentru soluțiile cuproamoniacale pe bază de acid formic, carbonic, lactic și acetic nu se deosebesc esențial și pentru scopuri tehnice, cu destulă exactitate, se poate lua circa 11 000 kcal/g mol. Pentru a se calcula efectele termice se ia căldura specifică egală cu 0,8 kcal/kg°C. Prin absorbția CO, $NH_3$, $H_2O$ în soluția cuproamoniacală, se degajă caldură, iar prin desorbția lor se consumă căldură. Cea mai

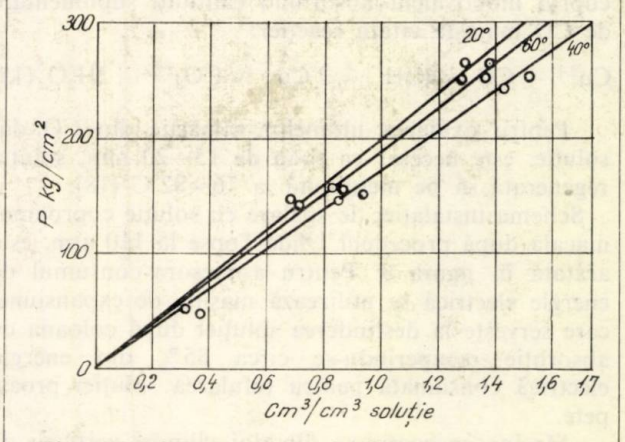



Fig. 8. Solubilitatea amestecului ($3H_2 + N_2$) în soluția 1.

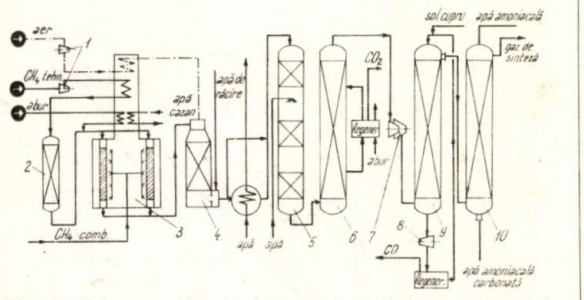



Fig. 9. Schema tehnologică pentru obținerea gazului de sinteză, procedeul „ UHDE " TOPSOE:

*1* — compresoare; *2* — desulfurator; *3* — soba de cracare; *4* — soba de ardere finală; *5* — convertor CO; *6* — spălare $CO_2$ cu $K_2CO_3$; *7* — compresor : *8* — mașină expansie; *9* — spălare CO cu leșie de cupru; *10* — spălare $CO_2$ cu apă amoniacală.

mare parte din căldura care se degajă în absorber se datorește $CO_2$.

Regenerarea soluției cuproamoniacală se realizează prin scăderea presiunii și creșterea temperaturii pînă la 70—80°C, iar paralel cu eliminarea CO și $CO_2$, au loc reacțiile secundare de oxidare și reducere, degajare de amoniac etc. Pentru a micșora pierderile de amoniac și a împiedica reacțiile secundare, regenerarea soluției cuproamoniacale are loc la temperatura de 70—80°C și la presiuni cît mai scăzute. Se folosește regenerarea la presiunea atmosferică sau sub vacuum.

Pentru recuperarea amoniacului din gazele de expansiune se folosește absorbția în apă, absorbția în soluție amoniacală rece și absorbția în soluție de carbonat și bicarbonat de amoniu.

Gazele de expansiune după absorbția amoniacului au următoarea compoziție: $CO_2$ 24,2%; CO 61,0%; $H_2$ 12,5%; $N_2$ 2,3% și se pot trimite din nou la secția de conversie a CO.

Prin limitarea temperaturii de regenerare se micșorează pierderile de amoniac, însă se limitează și gradul de desorbție al CO. Ultimele cantități de CO se îndepărtează cu ajutorul reacției de oxidare a CO cu $Cu^{2+}$ la carbonat, $Cu^{2+}$ prin aceasta se reduce la $Cu^{+}$, iar viteza reacției la 76—82°C fiind destul de mare. De aceea, soluția nu se răcește imediat după regenerare, pentru a da posibilitate să aibă loc această reacție la care participă CO din complexul amoniacal, cuprul monovalent absorbind cantități suplimentare de CO mărește viteza reacției:

$$Cu^{2+} + CO + 4OH^{-} = 2\,Cu^{+} + CO_3^{2-} + 2H_2O \quad (15)$$

Pentru oxidarea ultimelor rămășițe din CO din soluție, este necesar ca timp de 15—20 min, soluția regenerată să fie menținută la 76—82°C [18].

Schema instalației de spălare cu soluție cuproamoniacală după procedeul Uhde-Topse la 110 atm, este arătată în figura 9. Pentru a micșora consumul de energie electrică se utilizează mașina de expansiune, care servește la destinderea soluției după coloana de absorbție recuperîndu-se circa 85% din energia electrică consumată pentru refularea soluției proaspete.

Mașina se compune din doi cilindri verticali de înaltă presiune cu un sistem hidraulic de comandă care determină mișcările pistoanelor fără intermediul unor mecanisme de transmisie. Sistemul de comandă determină o succesiune în timp a curselor de refulare a ambilor cilindri în cît se poate obține o alimentare continuă cu soluție cuproamoniacală a coloanei de spălare fără variații de presiune. Instalația are următoarele consumuri specifice per tona de amoniac: 50,5 kW/h; 28 $m^3$ apă răcire; 0,6 t abur; 0,88 t condens; 4 kg amoniac.

Spălarea fină a CO cu soluție cuproamoniacală la presiunea de 300 atm are loc cu următoarele consumuri specifice per tona de amoniac: 120 kW/h; 52 $m^3$ apă de răcire; 0,6 t abur și 1 kg amoniac. Rezultă că datorită creșterii presiunii, consumurile specifice de energie electrică și apă cresc, iar consumul de amoniac scade.

Instalațiile de spălare a CO cu soluții cuproamoniacale necesită un efort de investiții mare. Are consumuri mari de energie electrică, apă de răcire și pierderi de gaz de sinteză. La C.I.C. Turnu Măgurele, oxidul de carbon din gazul convertit, care se îndepărtează prin spălarea cu leșie cuproamoniacală se pierde.

Procedeul poate deveni competitiv prin efectuarea spălării cu o soluție cuproamoniacală la o presiune egală cu presiunea de reformare a metanului și prin intensificarea absorbției CO în exces de amoniac. Prin aceasta se economisește consumul de energie electrică necesar comprimării CO, iar pierderile de gaz de sinteză scad, ca urmare a scăderii presiunii de absorbție și a debitului de soluție. Intensificarea absorbției CO se poate realiza prin emulsionarea soluției în exces de amoniac.

Are avantajul că o dată cu absorbția CO se reține $CO_2$ și $O_2$ din gaz fără a se mai consuma hidrogen.

### III. PURIFICAREA OXIDULUI DE CARBON DIN GAZUL DE SINTEZĂ PRIN SPĂLARE CU AZOT LICHID

Acest procedeu se folosește în special pentru purificarea hidrogenului din gazele de cocserie și a hidrogenului obținut prin oxidarea parțială a metanului cu oxigen, în scopul folosirii lui la sinteza amoniacului. Gazul cracat se supune conversiei CO cu vapori de apă, la temperatura de 350—400°C, pînă la 3—4% CO rezidual, se elimină CO cu apă sub presiune, cu soluții alcaline sau amine și apoi se introduce în instalația de spălare cu azot lichid, la presiuni cuprinse între 10 și 30 atm pentru eliminarea CO, $CH_4$, NO și a hidrocarburilor nesaturate [28, 29]. Datorită faptului că la spălarea cu azot lichid are loc și eliminarea metanului, gazul cracat poate să conțină un procent rezidual mai mare de metan. Gazul supus spălării cu azot lichid are următoarea compoziție: $H_2$ 94—95%; CO 3,5—3%; $CH_4$ — 1—1,5%; $N_2$ + Ar 1—5% $CO_2$ maximum 20 p.p.m. NO maximum 0,01 p.p.m.; $O_2$ maximum 50 p.p.m.; $NH_3$ maximum 20 p.p.m.; $C_2H_2$ maximum 5 p.p.m. Gazul purificat conține între 10 și 30 p.p.m. CO. Azotul de spălare conține 99,996% $N_2$ și maximum 40 p.p.m. $O_2$, se comprimă la 200 atm și după aceea se destinde.

Gazul supus purificării se răcește anticipat și o parte a impurităților din gaz se elimină prin condensare, iar purificarea finală se realizează prin absorbția CO și $CH_4$ în azot lichid [25, 26].

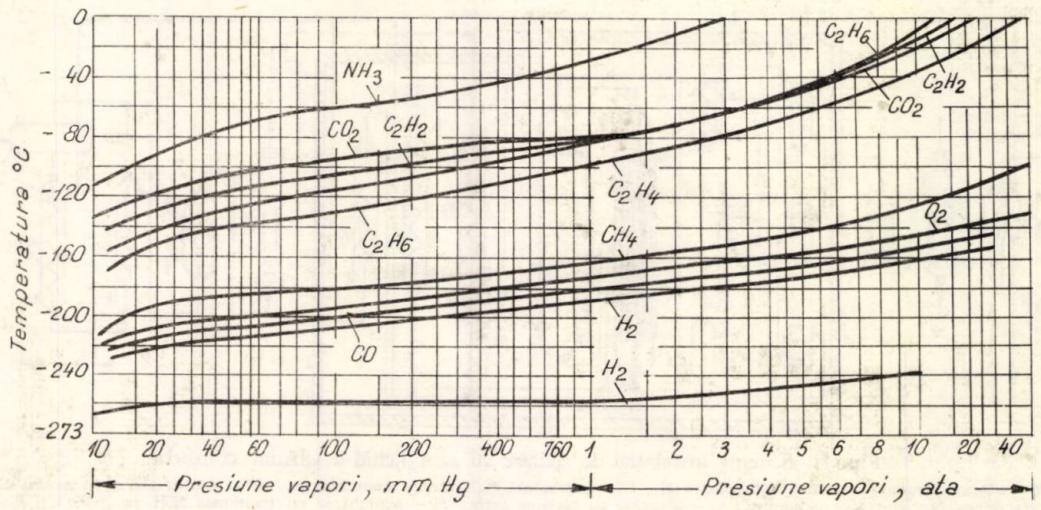



Fig. 10. Variația presiunii de vapori la temperaturi scăzute.

Dacă gazul conține hidrocarburi nesaturate, îndepărtarea NO este absolut necesară, pentru că sub presiune, în prezența urmelor de oxigen se formează $NO_2$ care reacționează cu hidrocarburile nesaturate formînd substanțe explosive la —100°C. În gazul purificat de $CO_2$, oxizii de azot provin de la instalațiile de spălare și răcire a $CO_2$ din gaz și se îndepărtează catalitic prin reducere la azot elementar pe catalizatori de metale platinice: Pa, Ru etc., la temperaturi de pînă la 200—220°C și presiuni de pînă la 140 atm. Firma Hudry folosește catalizatori de platină și aluminiu pe suport de faianță. Firma Catalitic Combascin folosește metale platinice pe bandă din aliaj cu conținut ridicat de nichel folosit ca suport [4, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 45]. Oxidul de azot în gaz se reduce prin adsorbție pe silicagel și cărbune activ la temperaturi scăzute de —80. . . —140°C [30, 31]. Se folosesc și procedee chimice de îndepărtare a NO din gazul de sinteză [45].

Spălarea cu azot lichid este singurul procedeu prin care, o dată cu CO — care este o otravă puternică pentru catalizatorii de sinteză a amoniacului — se îndepărtează din gazul de sinteză și $CH_4$ și Ar. Metanul nu este o otravă pentru catalizatorul de sinteză, însă prin scăderea presiunii parțiale a reactanților duce la scăderea randamentului în amoniac și în același timp, la pierderi de gaz de sinteză, prin purjare cu gazele de expansiune.

Pentru purificarea gazului de sinteză de impurități ca: CO, $CO_2$, $CH_4$, $O_2$, $C_2H_2$, Ar, No, se utilizează condensarea lor fracționată la temperaturi joase, folosind temperatura de fierbere a $H_2$ și $N_2$, care este mai scăzută decît a celorlalți componenți.

Pentru îndepărtarea completă este necesar ca răcirea gazelor să se facă mult sub temperatura de fierbere a impurității respective. În figura 10 se arată variația presiunii de vapori a componenților din gaz la temperaturi scăzute cu temperatura. Din figură se observă că presiunea de vapori a hidrogenului și azotului crește mult cu temperatura, chiar la variații mici de temperatură. Pentru a se calcula cantitatea de frig necesară, se folosesc căldurile specifice și căldurile de evaporare a componenților. Căldura fizică conținută în gaze se preia prin schimbătoare de căldură, iar căldura de evaporare, care este mult mai mare, se preia cu ajutorul lichidului în fierbere: metan, amestec CO—$N_2$ și $N_2$ [27].

Între temperatura de fierbere a azotului și a oxidului de carbon este o diferență foarte mică, circa 5°C, de asemenea, și între căldura de evaporare a CO și $N_2$ este o diferență foarte mică și ca urmare, în coloana de spălare pe fiecare taler cantitățile de lichid și gaz sînt aproape egale. Pentru a spăla 100 $Nm^3$ de gaz de sinteză cu 3% CO sînt necesare circa 21 $Nm^3$ azot la presiunea de 200 atm. Azotul de înaltă presiune este necesar pentru a acoperi pierderile de frig, pentru eliminarea CO la —193°C. În figura 11 este descrisă schema instalației de spălare cu azot lichid. Fracțiunea azot-hidrogen iese din coloana de absorbție CO cu următoarea compoziție: $H_2$ 90,5—91%; azot 9,4—9,5 $O_2$ maximum 20 p.p.m.; CO maximum 20 p.p.m. și după ce cedează frigul hidrogenul brut iese din instalație cu presiunea de 11—12 atm, iar după ce i se face dozarea cu azot la un raport de $N_2/H_2$ de 1—3 este folosit pentru sinteza amoniacului. Fracțiunea oxicarbonică, care a reținut oxidul de carbon din hidrogenul brut se adună în blaza coloanei de spălare, de unde, după ce se laminează la presiunea de 0,3 atm, se introduce în partea superioară a spațiului intertubular al evaporatorului P6, unde formează nivel și fierbe la temperatura de —195°C, răcind hidrogenul brut și azotul de spălare. Fracțiunea oxicarbonică gazoasă are următoarea compoziție: CO 24,1%; $N_2$ 58,8%; $H_2$ 7,1%, Ar 3,4%; $CH_4$ 6,6%. Fracțiunea metanică acumulată în blaza evaporatorului P6 se laminează la presiunea de 0,3 atm, temperatura ei scăzînd la —195°C și se injectează în partea superioară a evaporatorului P6, unde se amestecă cu fracțiunea oxicarbonică. După laminare, fracțiunea metanică poate fi dirijată pentru răcirea azotului de înaltă presiune.

Hidrogenul brut se răcește în trepte pînă la —190°C, în timp ce se eliberează de majoritatea impurităților prin condensare și adsorbție. În schimbătoare de

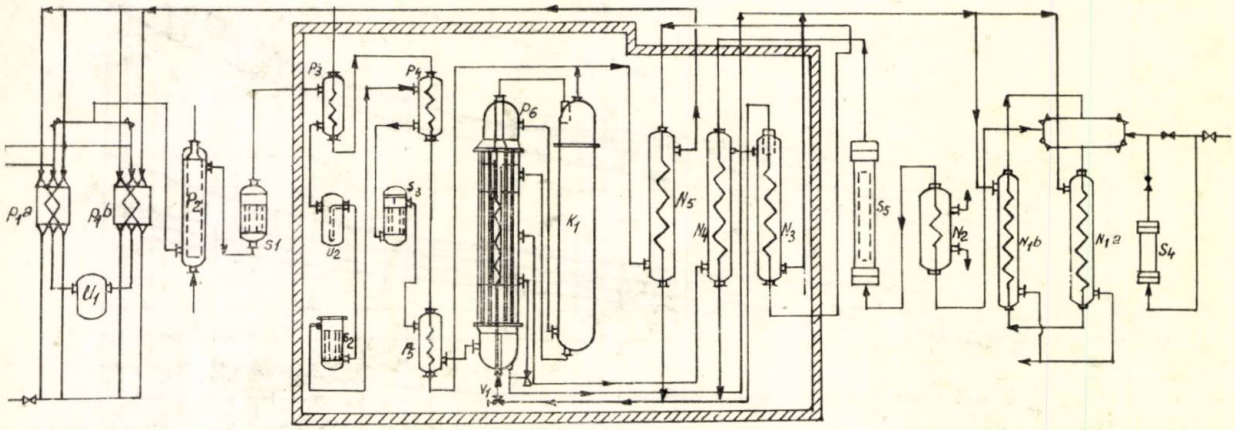


Fig. 11. Schema instalației de spălare cu azot lichid a gazului convertit:

$P_1$ a — $P_1$ b — răcitor preamoniacal la —34°C, pentru $H_2$; $U_1$ — separator; $P_2$ — răcitor amoniacal la —45°C pentru $H_2$; $S_1$ — uscător silicagel; $P_3$ — răcitor cu fracțiunea $N_2$—$H_2$; $U_2$ — separator; $S_2$ — absorber cu cărbune activ; $P_4$ — schimbător cu fracțiunea $N_2H_2$ la —170°C; $P_6$ — evaporator fracțiunea oxicarbonică la —190°C; $K_1$ — coloană de spălare cu $N_2$ lichid; $S_4$ — absorber cu cărbune activ; $N_1$, *a*, $N_1$, *b* — răcitoare preamoniacale cu fracțiunea oxicarbonică; $N_2$ răcitor amoniacal la —50°C; $N_3$, $N_4$, $N_5$ — răcitor $N_2$ la —170°C, cu fracțiunea metanică: $V_1$ — ventil detentă $N_2$; $S_3$ — absorber cu silicagel; $S_3$ — absorber cu silicagel; $P_5$ — răcitor cu fracțiunea $N_2$—$H_2$ la —170°C pentru $H_2$.

căldură preamoniacale se elimină vaporii de apă din gaz, la —34°C. Restul de umiditate din gaz se elimină în schimbătorul amoniacal la —45°C cu ajutorul amoniacului care fierbe sub vacuum și în uscătoarele cu silicagel. Cu ajutorul fracțiunii azot-hidrogen se elimină $CO_2$ la —80°C în schimbător de căldură și în adsorber cu cărbune activ, unde se elimină și o parte din oxizii de azot. Cu fracțiunea azot-hidrogen se răcește în continuare la —140°C, se elimină oxizii de azot prin trecere prin adsorber cu silicagel și se răcește în continuare la —170°C.

În continuare gazul se răcește pînă la —190°C în evaporatorul fracțiunii oxicarbonice, din care intră pe la partea inferioară a coloanei de spălare cu azot lichid. În evaporator, hidrogenul brut se eliberează prin condensare de întreaga cantitate de metan și o mică parte de oxid de carbon. Spălarea cu azot lichid purifică gazul de sinteză de CO, $CO_2$, $CH_4$, Ar, hidrocarburi nesaturate și parțial NO și se folosește la instalațiile de amoniac în care cracarea metanului este realizată prin oxidarea parțială cu oxigen, deoarece azotul lichid se obține ca produs secundar al fabricilor de oxigen.

Este caracterizat printr-un consum ridicat de energie electrică, circa 264 kW/h/t de amoniac necesar comprimării azotului de spălare, și de adaos a amoniacului de răcire. Necesită instalații suplimentare pentru cataliza NO și a hidrocarburilor nesaturate din gaz pentru a preîntîmpina acumularea lor în instalație peste 1,5 kg NO sau eliminarea pe cale chimică a NO în cadrul instalaților existente [45]. La eliminarea NO cu catalizator de metale platinice, existența vaporilor de apă și a $O_2$ în gazul de sinteză face posibile reacțiile de oxidare și de conversie a CO la $CO_2$, de unde rezultă creșterea cantității de $CO_2$ în gaz după cataliza NO — și necesitatea montării unei coloane suplimentare de spălare a $CO_2$ cu soluția alcalină.

Instalația se poate moderniza prin folosire de $N_2$ lichid direct de la instalațiile de separare a aerului ca azot de spălare și prin simplificarea instalației. Pentru comprimarea azotului de adaos se pot folosi turbocompresoare.

La o instalație de 12,5 t amoniac/h rezultă o pierdere de hidrogen de 220 $m^3/h$, adică 17,6 $m^3$ $H_2$/t de amoniac.

Luînd în considerație faptul că CO reținut nu se recuperează, rezultă o pierdere orară de 1 000 $m^3$ CO sau $H_2$. Pierderea totală de hidrogen la spălarea cu azot lichid va fi de 1 220 $m^3/h$, deci 0,6 t amoniac/h, adică 4,6 din producția orară de amoniac.

## IV. ELIMINAREA URMELOR DE $CO_2$ DIN GAZUL DE SINTEZĂ

Gazul după spălarea CO, $CO_2$, $O_2$ cu soluție cuproamoniacală sau înainte de eliminarea CO, $CH_4$, Ar, $O_2$ etc. în instalația de spălare cu azot lichid, necesită o purificare suplimentară a $CO_2$ pînă la un conținut de 8 p.p.m. $CO_2$, care se realizează cu o soluție amoniacală sau de hidroxid de sodiu. În cazul eliminării CO cu leșie cuproamoniacală, spălarea finală a $CO_2$ cu soluție de sodă caustică sau apă amoniacală urmează după instalația de spălare cu leșie cuproamoniacală și se realizează la aceeași presiune de circa 120—300 atm. În cazul spălării CO cu azot lichid eliminarea finală a $CO_2$ precede instalația de spălare a CO cu azot lichid și se realizează la presiuni de 12—30 atm.

*a.* Absorbția urmelor de $CO_2$ cu soluție de hidroxid de sodiu are loc în urma reacției $CO_2$ cu ionii $HO^-$ liberi:

$$CO_2 + 2HO^- = CO_3^{2-} + H_2O \qquad (16)$$

Absorbția are loc în soluții de 8% NaOH la temperaturi cuprinse între 30 și 50°C conform figurii 12. La 30°C, se absoarbe maximum 17 $Nm^3CO_2/m^3$ soluție, absorbția este cantitativă rămînînd o presiune parțială a $CO_2$ în gaz de 3—5 mm Hg. Procesul are loc fără regenerarea soluției de hidrat de sodiu, deoarece se consumă cantități mici, gazul introdus la purificare conținînd 130—150 p.p.m. $CO_2$. Alcalinitatea ridicată a soluției se menține prin adăugarea periodică de sodă caustică proaspătă. Viteza de absorbție

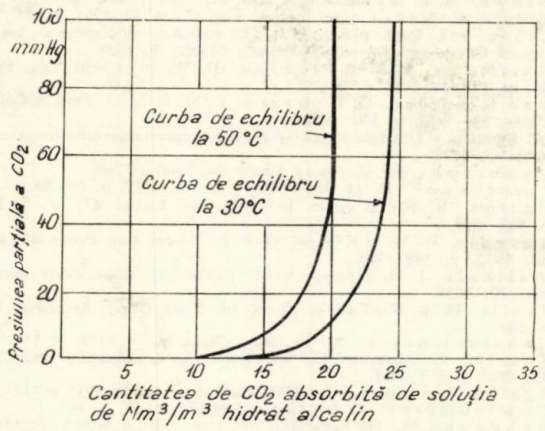



Fig. 12. Izoterma de absorbție a $CO_2$ în soluție de sodă caustică 6%.

a $CO_2$ pentru sistemul carbonat-hidroxid de sodiu este foarte mare și se explică prin aceea că $CO_2$ molecular reacționează direct cu ionii $HO^-$ formînd ioni de carbonat în exces de hidroxili [32, 36]. Descrierea instalației de absorbție a urmelor de CO cu soluție de hidroxid de sodiu este dată în figura 13. Se reține $CO_2$ din gaz de la 150 p.p.m. pînă la maximum 8 p.p.m. [43, 44].

*b.* Absorbția de $CO_2$ cu apa amoniacală. Se folosește pentru eliminarea urmelor de $CO_2$ din gazul de sinteză, însă se poate folosi și pentru purificarea gazelor de sinteză cu 15—30% $CO_2$. Avantajele spălării gazelor de sinteză de urmele de $CO_2$ cu apa amoniacală sînt: prețul scăzut al soluției și faptul că prezența $H_2S$ în gaz nu influențează eficacitatea procesului. Dezavantajul constă în agresivitatea soluției amoniacale carbonatate care necesită materiale speciale pentru construirea utilajelor instalației de regenerare. Absorbția $CO_2$ în apa amoniacală are loc conform următoarei reacții [37, 38]:

$$2NH_3 + CO_2 + H_2O = (NH_4)_2\,CO_3 \qquad (17)$$

Concomitent se absorb și urmele de $H_2S$ cu formarea de $NH_4HS$.

S-a stabilit că în condițiile de echilibru în soluția amoniacală sînt prezenți următorii ioni: $NH_4^+$, $HCO_3^-$, $NH_2COO^-$ $CO_3^{2-}$ și $HS^-$. Viteza de absorbție a $CO_2$ cu apa amoniacală a fost studiată de Van Krevelen care a confirmat că rolul principal în acest caz îl joacă reacția:

$$CO_2 + NH_3 = NH_2 - COOH \qquad (18)$$

Viteza de absorbție a $CO_2$ cu apă amoniacală este limitată de reacția chimică care se realizează încet. Se poate mări eficacitatea absorbției $CO_2$ prin mărirea turbulenței lichidului în pelicula lichidă, care dă posibilitatea difuziei moleculelor în masa de lichid și prin mărirea timpului de ședere a lichidului în zona de absorbție.

Regenerarea soluției după absorbția $CO_2$ se realizează prin încălzirea ei pînă la 90°C. Separarea $CO_2$ și $NH_3$ este îngreuiată de diferența mică a presiunilor parțiale ale componenților respectivi. Această diferență se poate mări prin adăugare în soluție de săruri de amoniu.

În figura 14 este dată schema instalației de absorbție a urmelor de $CO_2$ din gaz cu apă amoniacală. Pentru absorbția $CO_2$ se folosește apa amoniacală cu concentrația de 5—8% în cazul în care instalația de absorbție a $CO_2$ este urmată și de o spălare cu soluție alcalină. În acest caz, spălarea $CO_2$ cu apă amoniacală se realizează de la o concentrație a $CO_2$ în gaz de 0,5 $CO_2$ pînă la 130—150 p.p.m. [39].

În cazul în care instalația de spălare cu apă amoniacală a $CO_2$ nu mai este urmată de o spălare alcalină se utilizează apa amoniacală de 0,5—1% amoniac, realizîndu-se eliminarea $CO_2$ din gaz pînă la concentrația de 8 p.p.m. Se utilizează după instalația de spălare a $CO_2$ cu soluție cuproamoniacală.

Metoda de eliminare a urmelor de $CO_2$ din gazul de sinteză prin adsorbție pe site moleculare se folosește în industria amoniacului la spălarea cu azot lichid a CO [40, 41, 42].

## CONCLUZII

Metanizarea este metoda cea mai economică pentru purificarea finală a CO, $CO_2$ și $O_2$ din gazul de sinteză. Se folosește după conversia CO cu vapori

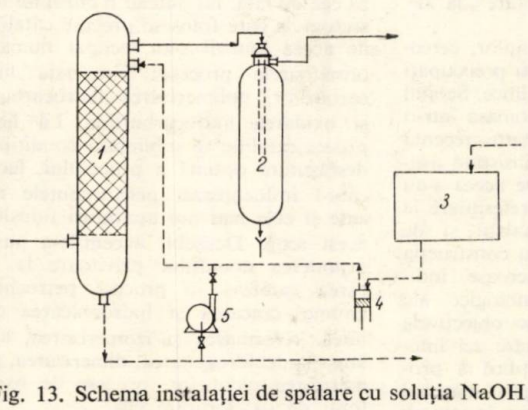



Fig. 13. Schema instalației de spălare cu soluția NaOH:

*1* — turn de absorbție; *2* — separator picături; *3* — vas de stocaj soluție de NaOH; *4* — pompă adaos soluție în circuit; *5* — pompă recirculație soluție în circuit de spălare.
—— gaz de la spălarea cu apă amoniacală; — — — — soluția NaOH.

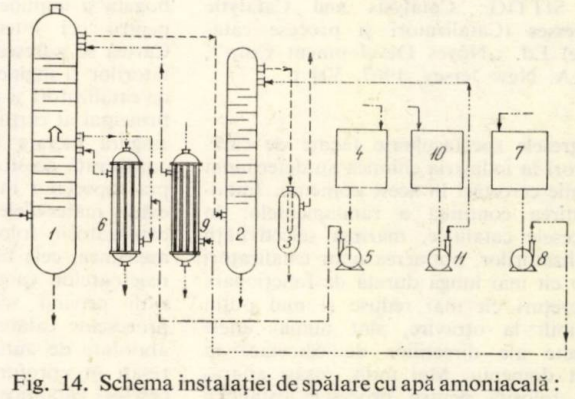



Fig. 14. Schema instalației de spălare cu apă amoniacală:

— gaz de la spălare cu apă; — — — gaz după spălare cu apă amoniacală; —.—.—. apă amoniacală; —..— apă; —...—... condens; *1* — coloană de spălare cu apă amoniacală; *2* — coloană de tratare cu apă; *3* separator de picături; *4—10—7* — vas de stocaj apă amoniacală; *5—8—11* — pompe; *6—9* — răcitoare cu apă.

de apă la temperatură scăzută. Asigură un spor de producție de amoniac de circa 6% ca urmare a unei conversii a CO de 98%, cheltuieli mai mici de exploatare și investiții mai mici pentru realizarea instalației. Necesită metan rezidual mic în gazul cracat și conținutul de $CO + CO_2$ în gazul după spălarea $CO_2$ de maximum 0,2—0,4%. Se recomandă pentru unitățile noi în construcție, precum și pentru modernizarea instalațiilor vechi.

Spălarea $CO + CO_2 + O_2$ cu soluție cuproamoniacală se realizează fără consum de hidrogen însă cu pierderi de hidrogen cu gazele de expansiune. Are dezavantajul față de metanizare că necesită un efort de investiții mare, cheltuieli mari de exploatare și faptul că CO absorbit se pierde. Este necesară și absorbția alcalină a urmelor de $CO_2$.

Purificarea finală a gazului de sinteză prin spălare cu azot lichid prezintă avantajul că o dată cu eliminarea CO și $CO_2$ se elimină din gaz și $CH_4$, Ar, asigurînd cel mai pur gaz pentru sinteza amoniacului. Este caracterizat prin eforturi de investiții mari, cheltuieli mari de exploatare și pierderea CO cu gazele de expansiune. Necesită o instalație suplimentară de eliminare a NO din gazul de sinteză și a urmelor de $CO_2$.

**Bibliografie**


1. *** Chemetron Corporation Girdler Catalysts. Comunicare parțială, 1958.
2. Wagman, D. D. și colab. Research Nat. Bur. Standards, **34**, 1961, p. 143.
3. Granyson, M. În: Emmet P.H. *(ed.)* Catalysis Reinhold Publishing Corporation, New York, **4**, 1956, Cap. 6, p. 473.
4. Akers, W. W. și colab. În: Chem. Eng. Progr. 1948, p. 553.
5. *** Baker Platimin L.T.D. Chem. Resch., 6—323—15/9—1963.
6. Turk, A.: În: Am. Ind. Hyg. Assoc. Quart, **15**, nr. 2, 1954, p. 119—123.
7. Rosini, F. D. și colab. În: Nat. Buc. Standard U.S. Cere. nr. 500, 1952.
8. *** Engelhand Industries, Inc. Chemical Division Bul. El 4119 A.
9. Rosenblatt, E. F. Patent U.S. 2475155, 1949.
10. Brown, M. L. În: Ind. Eng. Chem. **52**, 1960, p. 841—844.
11. Holger, C. Andersen. În: Ind. Eng. Chem. **53**, 1961, p. 645—646.
12. Clark, E. L. Paper presented at. Gas conditioning conference University of Oklahoma Norman Oklahoma March, **6**, 1958.
13. Raitmeier, R. E. și Fleming, H. W. În: Chem. Eng. Progr. **54**, nr. 12, dec. 1958, p. 48—51.
14. Van Krenelen, D. W., Baans, C. M. E. În: J. Phys, o Colloid. Chem. **54**, 1950, p. 370—390.
15. *** Bjorrum — Untersuhungen über Kupferammoniaverbinfungere Copenhaga, 1932.
16. Immerwahr. În: Z. Anorg. Chem. **24**, 1960, p. 269.
17. Javoronkov, H. M. În: H.P. **10**, nr. 8, 1933, p. 41—49.
18. Egalon, R. R., și colab. În: Ind. Eng. Chem. **47**, nr. 5, 1955, p. 887—899.
19. Yeandle, W. W. și Klein, G. P. În: Chem. Eng. Progr. **48**, nr. 7, iul. 1952, p. 349—352.
20. Walthall, J. H. (Tenesse Valley Authority). Comunicare parțială, oct. 29, 1958.
21. Tiklis, D. S., Kofman, A. X. În: Trudi Chiap, Moscova, 1956, p. 54.
22. Constantinescu, M. În: Rev. Chim. nr. 3, 1959, p. 151.
23. Toselli, G. Absorbția CO cu soluție cuproamoniacală. În: Calore **33**, 1962, p. 499—511.
24. Egalon, R. și Nous, I. În: Gén. chem. 82, noiembr. 1959, p. 117—126.
25. Guillaumeron, P. În: Chem. Eng. **56**, 1949, p. 105.
26. Ruhemann, M. The Separation of Gasses, Ed. 2 d, New York, Oxford University Press, 1949, cap. 10.
27. Bardin, J. S. și Beery, D. W. În Petrol. Refiner, **32**, nr. 2, 1953, p. 99—102.
28. Baker, D. F. În: Chem. Eng. Progr. **51**, nr. 9, 1955, p. 399—402.
29. Jester, M. R. În: Trans. Inst. Chem. Engineers (London) **36**, 1958, p. 133—136.
30. Selvenschi, D. În: Him. Prom., iun. 1960, p. 293—302.
31. Selvenschi, D. În: Gaz Prom., nr. 3, 1961, p. 42—45.
32. Tepe, J. B. și Hodge, B. F. În: Trans. Am. Inst. Chem. Eng. **34**, 1938, p. 251.
33. Giordani, C. La distilazione del carbon fossile, Roma, Editura Italiano, 1943, p. 477.
34. Aldrieh, Stterwood. În: Gion. nr. 4, 1946, p. 87.
35. Irvine și colab. În: Bios, nr. 1441, 1946.
36. Spector, Dodge, În: Trans. Am. Inst. Chem. Eng. **42**, 1946, p. 827.
37. Van Krevelen, D. W., Holftijzer, P. I. și Huntjens F. Y. În: Rec. Trav. Chim. 68, 1949, p. 191.
38. Terres, E. A. Ating W., și Tscherter, F. În: Gas und Wasserfoeh **98**, nr. 21, 1957, p. 512.
39. Mullowney, I. F. În: Petrol. Refiner **36**, nr. 12, dec. 1957, p. 149.
40. Clark, B. L. Norman Oklahoma, nr. 6, mart. 1958.
41. Bareiro, I. T., I.O.N., Madrid **21**, 1961, p. 218—227.
42. Hoogendorn, J. K. În: Trans. Inst. Chem. Eng. **41**, 1963, p. 264—271.
43. Pozin, M. I., Kopylew, B. A. În: J. Priklad. Him. **32**, mai 1959, p. 1 011—1 016.
44. Kirschinevschi, M. Ch. În: J. Priklad. Him. **36**, 1963, p. 308—315.
45. Constantinescu, M. Invenția nr. 53355 din 18 mart. 1967.


# △ △ RECENZII △ △

**M. SITTIG: Catalysts and Catalytic processes** (Catalizatori și procese catalitice) Ed. „Noyes Development Corp", S.U.A. New Jersey, 1967. 304 p.

Progresele spectaculoase făcute de catalizatori în industria chimică au determinat asiduie cercetări în acest domeniu. Îmbunătățirea continuă a randamentelor în procesele catalitice, mărirea selectivității catalizatorilor, obținerea unor catalizatori cu o cît mai lungă durată de funcționare la prețuri cît mai reduse și mai puțin sensibili la otrăvire, sînt numai unele aspecte ale direcțiilor de cercetare în acest domeniu. Mai mult, însăși aparatura folosită pentru procesele catalitice a cunoscut continue perfecționări pentru a se putea realiza în instalațiile industriale performanțe îmbunătățite. De aceea literatura privitoare la aspectele catalizei și proceselor catalitice este din ce în ce mai bogată și impune o documentare „la zi" pentru cei interesați.

Cartea se adresează proiectanților, cercetătorilor și inginerilor chimiști preocupați de catalizatori și procese catalitice. Scopul principal al cărții este de a comasa într-o singură lucrare literatura foarte recentă consacrată acestor subiecte, insistînd asupra aspectelor industriale. De aceea s-au extras materialele cunoscute referitoare la catalizatorii folosiți în instalații și de asemenea, cele în legătură cu construcția reactoarelor catalitice. Numeroase indicații privind schemele tehnologice ale proceselor catalitice întregesc obiectivele abordate de autori. Ca urmare cei interesați în aprofundarea științifică a proceselor catalitice nu vor găsi material care să prezinte interes suficient, în schimb cei preocupați de aplicarea noilor realizări în domeniul catalizei vor găsi satisfacția completă parcurgînd această lucrare.

Este incontestabil că într-o monografie, ca cea de față, nu puteau fi cuprinse toate sectoarele care folosesc procese catalitice; de aceea autorii s-au ocupat numai de următoarele procese: conversia hidrocarburilor, polimerizarea hidrocarburilor și oxidarea hidrocarburilor. La fiecare proces catalitic se subliniază condițiile de desfășurare optimă a procesului, factorii care-l influențează, performanțele realizate și cele mai noi aparaturi folosite în acest scop. Deosebit accent s-a pus pe expunerea noutăților privitoare la aplicarea catalizei în procese petrochimie, anume, cracarea și hidrocracarea catalitică, reformarea și izomerizarea, alchilarea și dehidrogenarea, dimerizarea, polimerizarea olefinelor, procese de oxosinteză, de oxiclorurare etc.

Lucrarea poate fi considerată ca o bună contribuție la o documentare recentă asupra realizărilor din domeniul catalizei în unele sectoare ale industriei chimice.

I. Peteu

# EVOLUȚIA PROCEDEULUI PENTRU FABRICAREA SODEI

Reacția globală pentru fabricarea carbonatului de sodiu este bazată pe reacția de dublu schimb între cationii carbonatului de calciu din calcar și ai clorurii de sodiu din sare:

$$CaCO_3 + 2NaCl \rightarrow Na_2CO_3 + CaCl_2$$

Din cauza inerției chimice a acestor două substanțe, aflate în cantități apreciabile în scoarța terestră, schimbul de cationi, între cele două materii prime puse în contact direct, nu poate avea loc.

Procedeele industriale au urmărit ca prin reacții intermediare să anihileze inerția chimică a celor două substanțe și să ajungă la carbonatul de sodiu imperios necesar industriei chimice.

În sensul acesta, procedeul Leblanc se baza pe următoarele reacții intermediare:

$$2FeS + 3\ 1/2\ O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + 2SO_2$$

$$SO_2 + O \rightarrow SO_3$$

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$$

$$H_2SO_4 + 2NaCl \xrightarrow{\text{căldură}} Na_2SO_4 + 2HCl$$

$$Na_2SO_4 + \text{cărbune} \xrightarrow{\text{căldură}} Na_2S + 2CO_2$$

$$Na_2S + CaCO_3 \xrightarrow{\text{căldură}} Na_2CO_3 + CaS$$

$$Na_2CO_3 + H_2O \xrightarrow{\text{căldură}} Na_2CO_3,$$

iar procedeul Solvay pe următoarele reacții intermediare:

$$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$$

$$C + O_2 \rightarrow CO_2$$

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$$

$$NaCl + CO_2 + 2NH_3 + 2H_2O \rightleftharpoons 2NaHCO_3 + 2NH_4Cl$$

$$2NaHCO_3 \xrightarrow{\text{căldură}} Na_2CO_3 + CO_2 + 2H_2O$$

$$Ca(OH)_2 + 2NH_4Cl \rightarrow CaCl_2 + 2NH_3 + 2H_2O.$$

La prima vedere s-ar părea că ambele procedee tehnologice au aceeași materie primă, sarea și calcarul. În procedeul Leblanc, sarea sub formă solidă este mai întîi transformată în sulfat de sodiu, pe cînd în procedeul Solvay este utilizată sub formă de saramură.

În ceea ce privește calcarul, acesta este introdus direct în procesul de topire cu sulfat de sodiu și cărbune, ceea ce reprezintă o operație costisitoare; în procedeul Solvay calcarul este utilizat sub formă de bioxid de carbon.

Analiza diferențelor poate continua în felul acesta scoțînd în evidență din bilanțul de materiale, elementele defavorabile procedeului Leblanc; 5,2 t materii prime în loc de 3,0 t pentru fiecare tonă de sodă. Cea mai mare discrepanță o constituie agentul termic al celor două procedee, 3,0 t combustibil în procedeul Leblanc și numai 0,8 t combustibil în procedeul Solvay.

Luat pe ansamblul fabricației, procedeul Leblanc reprezintă însă tipul de întreprindere combinată, cu utilizarea completă și complexă a multiplelor deșeuri, procedeu caracterizat printr-o schemă tehnologică închisă spre deosebire de procedeul Solvay care nu a găsit rezolvare și nici utilizare pentru cantitățile enorme de deșeuri de fabricație. Dacă în ceea ce privește organizarea procesului tehnologic, continuitatea lui, treaptă de mecanizare și automatizare înaltă, procedeul amoniacal Solvay poate fi socotit unul din cele mai perfecționate din industria chimică contemporană, în schimb în domeniul întrebuințării complete a materiei prime, el poate fi socotit printre procedeele de fabricație cele mai puțin perfecționate. Din tabela 1 se constată că circa

**Tabela 1**

GRADUL DE UTILIZARE AL MATERIEI PRIME ÎN PROCEDEUL SOLVAY

| | Sare | | | Calcar | | | Suma |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Na | Cl | NaCl | $CO_3$ | Ca | $CaCO_3$ | |
| Cantitatea de materie primă necesară pentru o tonă sodă, kg | 639 | 961 | 1 600 | 750 | 500 | 1 250 | 2 850 |
| Se utilizează la o tonă sodă, kg | 474 | 0 | — | 566 | — | — | 1 040 |
| Se utilizează din totalul materiei prime, % | 16,6 | 0 | — | 19,8 | 0 | — | 36,4 |
| Se pierde, % | 5,8 | 33,7 | — | 6,6 | 17,5 | — | 63,6 |

Tabela 2

NECESARUL DE MATERII PRIME PRINCIPALE LA TONA DE SODĂ

| Materia primă | Procedeul Leblanc | | Procedeul Solvay | |
|---|---|---|---|---|
| | consum specific | preț | consum specific | preț |
| Pirită | 1 100 | 181 | — | — |
| Sare | 1 800 | 126 | 1 600 | 112 |
| Calcar | 1 750 | 63 | 1 250 | 45 |
| Cărbune tehnologic | 500 | 300 | — | — |
| Cocs | — | — | 110 | 74 |
| Azotat de amoniu | 15 | 21 | — | — |
| Amoniac | — | — | 3 | 5 |
| Total: | 5 165 | 691 | 2 963 | 236 |

64% din substanțele folositoare din materia primă ajung pe haldă.

Ceea ce a permis procedeului Solvay să se impună pe piața mondială a fost faptul că în realitate procedeul Solvay se bazează pe sarea ieftină, iar procedeul Leblanc pe sulfatul de sodiu scump, care intervine în prețul de cost cu circa 50—60%, și mai ales reducerea continuă a consumului de amoniac. Deși în circuitul de fabricație se găsesc cantități foarte mari de amoniac (450 kg la 1 t sodă), pierderile sînt mici ajungînd să fie reduse la 2—2,5 kg/t.

În prețul de cost al sodei, cheltuielile pentru materiile prime menționate (tabela 2) în cazul procedeului Leblanc, sînt cu 67% mai reduse decît în cazul procedeului Solvay.

Care este situația după 100 ani de la apariția procedeului Solvay?

Utilizarea materiei prime este tot de numai circa 36%.

Apariția sodei caustice electrolitice pe piața alcaliilor cu producția forțată de cererile mereu crescînde de clor, au determinat tendința înspre înlocuirea carbonatului de sodiu cu sodă caustică. Ceea ce oprește dispariția sodei calcinate, este pe de o parte faptul că sînt reacții în care carbonatul de sodiu nu poate fi înlocuit cu sodă caustică, iar pe de altă parte faptul că instalațiile electrolitice necesită investiții foarte mari și faptul că prețul de cost al carbonatului de sodiu este totuși foarte redus față de cantitatea echivalentă de $Na_2O$ din soda caustică (în soda calcinată 570 lei, în soda caustică 2 500 lei).

Cu tot acest aspect economic în favoarea sodei calcinate procedeul amoniacal Solvay este foarte neeconomic.

Pentru remedierea situației s-au cercetat posibilitățile de valorificare a deșeurilor concomitent cu recuperarea celor circa 25% NaCl din cantitatea de sare introdusă în proces, care se pierd datorită randamentului limitat de transformare în timpul carbonatării.

Recuperarea clorurii de sodiu și a clorurii de calciu nu constituie o dificultate tehnică și nici economică. Găsirea consumatorilor pentru întreaga cantitate de clorură de calciu care rezultă din procedeul amoniacal, constituie însă o problemă care pînă în prezent nu și-a găsit soluție. Literatura menționează în ultima vreme apariția unui procedeu japonez pentru prelucrarea cenușilor de pirită de la fabricile de acid sulfuric în vederea obținerii unor pelete de hematită concomitent cu clorurile metalelor neferoase, aur, argint, cupru, zinc, plumb, sub formă volatilă. Acest procedeu ar utiliza cantități industriale de clorură de calciu.

Oricare ar fi însă posibilitățile de valorificare a clorurii de calciu, nu se poate ajunge să se consume cantitățile mari ce rezultă din proces.

În această situație, este necesar ca cercetările să fie îndreptate în direcția renunțării la recuperarea amoniacului, fază din care rezultă clorura de calciu, și obținerea clorurii de amoniu, substanță care în anumite țări poate constitui un îngrășămînt agricol.

Procedeul Dual grefat pe procedeul Solvay reprezintă o actualizare și modernizare a unui procedeu mai vechi, al lui Schreib, reluat în anul 1920 de Claude, care a stabilit și limitele economice ale gradului de răcire care trebuie adoptat în practică. Procedeul Dual permite atît valorificarea clorurii de sodiu care nu a reacționat în procesul de fabricare a sodei, cît și obținerea clorurii de amoniu, ajungînd în felul acesta să se realizeze o utilizare a materiei prime de 82%.

În procedeul Dual soluția-mamă de la filtrul pentru separarea bicarbonatului de sodiu brut, după saturarea cu amoniac, este introdusă într-un cristalizator de răcire unde se răcește la 7°C pe seama solei de clorură de calciu. Datorită răcirii, cristalizează o parte din clorura de amoniu care se evacuează pe la baza cristalizorului. Preaplinul cristalizorului de răcire trece în cristalizorul de salinizare, în care se adaugă clorură de sodiu purificată pînă la saturare. Aici se separă cea mai mare cantitate de clorură de amoniu, care este extrasă și trecută la centrifugă o dată cu cristalele de la cristalizorul de răcire.

Cristalele de clorură de amoniu obținute din centrifugă cu o umiditate de 4,5% sînt trimise la uscător, unde, prin încălzire directă cu gaze calde de 150°C, sînt uscate pînă la un conținut de 0,2% umiditate.

După uscare, cristalele sînt cernute pentru îndepărtarea bulgărilor aglomerați, după care se trimit la depozitare. Lichidul rămas după separarea clorurii de amoniu reprezintă o saramură saturată care poate intra în ciclul normal de fabricare a sodei: — saturare cu amoniac — carbonatare — filtrare — instalația de clorură de amoniu.

Dat fiind caracterul agresiv al soluțiilor de sare și clorură de amoniu în prezența aerului, instalația trebuie să fie confecționată din materiale rezistente la coroziune, fapt care ridică valoarea de investiții. Cristalizoarele trebuie să fie căptușite cu PVC, iar țevile prin care circulă soluția pentru răcire, de obicei se căptușesc cu sticlă la exterior, pe de o parte pentru a le asigura rezistența împotriva coroziunii, pe de altă parte pentru a se reduce la minimum depunerea clorurii de amoniu.

Depunerea clorurii de amoniu este evitată și prin asigurarea unei viteze bine stabilite de circulație, fără însă a se desconsidera asigurarea timpului necesar creșterii cristalelor.

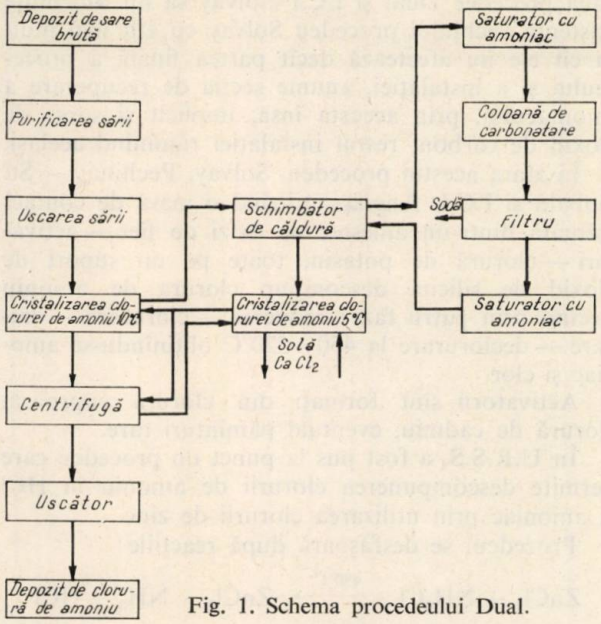



Fig. 1. Schema procedeului Dual.

Schema procedeului Dual este redată în figura 1. Economicitatea procedeului Dual în raport cu procedeul Solvay, este dată în tabela 3, în care s-au luat în considerare elementele care variază în cele două procese tehnologice. Din tabelă se constată că față de un preț de cost în care elementele principale intervin cu 327 lei/t, la procedeul Solvay, aceleași elemente, intervin în prețul de cost al produselor după procedeul Dual — o tonă sodă alături de o tonă clorură de amoniu — cu numai 450 lei/2 t. Calculînd proporțional cu prețurile de vînzare a celor două produse (570 lei/t soda și 1 800 lei/t clorura de amoniu) elementele principale concură în prețul de cost al sodei Dual numai cu 142 lei/t.

În stadiul actual de dezvoltare a sodei după procedeul Dual, Japonia a produs în anul 1963 circa 478 000 t clorură de amoniu îngrășămînt, din care a exportat 285 000 t.

Aplicarea procedeului Dual întîmpină greutăți din cauza particularității clorurii de amoniu, care nu poate fi utilizată ca îngrășămînt decît în anumite soluri (neutre și alcaline) și numai la anumite culturi

**Tabela 3**

COMPARAȚIE ECONOMICĂ ÎNTRE PROCEDEELE DUAL ȘI SOLVAY

| Materia primă | Dual * | | Solvay | |
|---|---|---|---|---|
| | Consum specific | preț | Consum specific | preț |
| Sare brută | 1,230 | 86 | 1,560 | 109 |
| Amoniac | 0,320 | 184 | 0,003 | 5 |
| Calcar | — | — | 1,250 | 45 |
| Cocs | — | — | 0,100 | 67 |
| Abur joasă presiune | 0,100 | 2 | — | — |
| Abur medie presiune | 1,350 | 38 | 2,000 | 56 |
| Combustibil | 0,015 | 5 | — | — |
| Energie electrică | 450 | 135 | 150 | 45 |
| Total: | | 450 | | 327 |

* În procedeul Dual se obține concomitent la o tonă sodă, o tonă clorură de amoniu în același preț.

(grîu, trestie de zahăr, cînepă, iarbă pentru pășuni, orez nedecorticat).

Un dezavantaj prezintă, de asemenea, faptul că necesită sare solidă pentru saturarea soluțiilor. Aceasta impune exploatarea salinelor prin minerit, soluție tehnică nerațională și neeconomică, din cauza randamentului redus de extracție a sării. Dacă extracția sării se face pe cale umedă, prin sonde, saramura trebuie evaporată pentru obținerea sării solide, operație costisitoare. Sarea mineră trebuie în schimb sfărîmată, spălată (pentru îndepărtarea impurităților), operație greoaie și, de asemenea, destul de costisitoare. Această situație a determinat pe producătorii de sodă să extindă cercetările pentru a obține din deșeuri sau din produsele intermediare, substanțe cu utilizări multiple alături de recuperarea integrală a amoniacului.

Aceste substanțe sînt acidul clorhidric sau clorul, de preferat acesta din urmă.

Procedeul ICI-Solvay (fig. 2) pentru recuperarea integrală a clorului din clorura de amoniu, folosește un brevet înregistrat în anul 1962, care utilizează proprietățile unor cloruri metalice, cum ar fi cele de Cu, Cr, Co, de a forma combinații complexe cu amoniacul — amoniacați — insolubili.

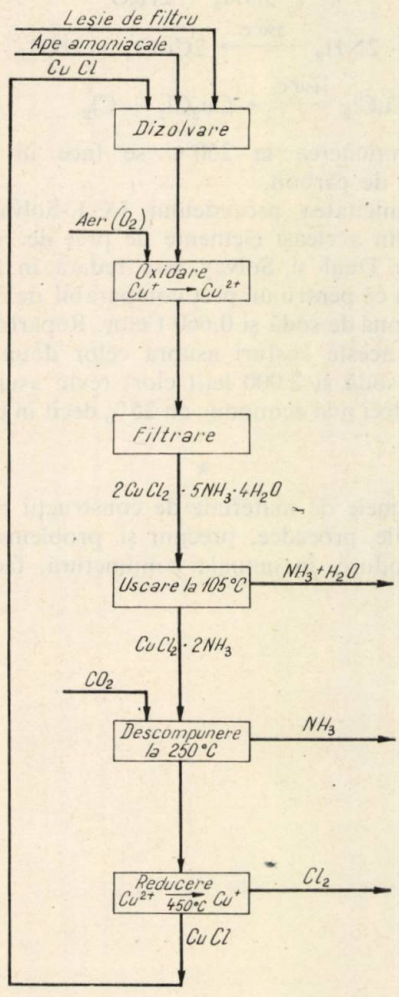



Fig. 2. Schema procedeului I.C.I. — Solvay.

**Tabela 4**

PREȚ COMPARABIL LA PROCEDEUL I.C.I.–SOLVAY

| Materia primă | Solvay | | I.C.I. – Solvay * | |
|---|---|---|---|---|
| | Consum specific t/t | preț | Consum specific t/t | preț |
| Sare brută | 1,560 | 109 | 1,270 | 86 |
| Amoniac | 0,003 | 5 | 0,004 | 7 |
| Calcar | 1,250 | 45 | — | — |
| Cocs | 0,100 | 67 | — | — |
| Abur de joasă presiune | — | — | — | — |
| Abur de medie presiune | 2,000 | 56 | — | — |
| Combustibil | — | — | 0,150 | 50 |
| Catalizator | — | — | 0,0002 | 26 |
| Energie electrică, kWh | 150 | 45 | 580 | 174 |
| | | 327 | | 343 |

* Alături de o tonă de sodă se obțin 0,660 t clor.

Acești complecși au proprietatea de a se descompune termic punînd în libertate mai întîi amoniacul și apoi clorul combinat.

Procesul decurge după următoarele reacții:

$$2NH_4Cl + Cu_2Cl_2 + 1/2O_2 + 3NH_3 + H_2O \rightarrow \rightarrow 2CuCl_2 \cdot 5NH_3 \cdot 2H_2O$$

$$2CuCl_2 \cdot 5NH_3 \cdot 2H_2O \xrightarrow{105°C} 2CuCl_2 \cdot 2NH_3 + + 3NH_3 + 2H_2O$$

$$2CuCl_2 \cdot 2NH_3 \xrightarrow{250°C} 2CuCl_2 + 2NH_3$$

$$2CuCl_2 \xrightarrow{450°C} Cu_2Cl_2 + Cl_2$$

Descompunerea la 250°C se face în prezența bioxidului de carbon.

Economicitatea procedeului I.C.I.-Solvay reprezentată prin aceleași elemente de preț de cost ca la procedeele Dual și Solvay este redată în tabela 4. Se observă că pentru un preț comparabil de 353 lei se obține o tonă de sodă și 0,660 t clor. Repartizînd proporțional aceste costuri asupra celor două produse (570 lei/t sodă și 2 000 lei/t clor) revin asupra sodei 107 lei/t, deci mai economic cu 25% decît în procedeul Dual.

★

Problemele de materiale de construcții pe care le ridică noile procedee, precum și problema plasării noilor produse, în actuala conjunctură, fac ca cele două procedee Dual și I.C.I -Solvay să nu amenințe existența vechiului procedeu Solvay cu atît mai mult cu cît ele nu afectează decît partea finală a procedeului și a instalației, anume secția de recuperare a amoniacului, prin aceasta însă, implicit și sursa de bioxid de carbon, restul instalației rămînînd același.

În afara acestui procedeu, Solvay, Pechinay — St. Gobain și I.C.I. Anglia, utilizînd o masă de contact formată dintr-un amestec de oxizi de fier — activatori — clorură de potasiu, toate pe un suport de bioxid de siliciu, descompun clorura de amoniu trecînd prin patru faze: reducere — clorurare — oxidare — declorurare la 450—520°C obținîndu-se amoniac și clor.

Activatorii sînt formați din clorură cuproasă, clorură de cadmiu, eventual pămînturi rare.

În U.R.S.S. a fost pus la punct un procedeu care permite descompunerea clorurii de amoniu în HCl și amoniac prin utilizarea clorurii de zinc.

Procedeul se desfășoară după reacțiile:

$$ZnCl_2 + NH_4Cl \xrightarrow{450°C} ZnCl_2 \cdot NH_3 + HCl$$

$$ZnCl_2 \cdot NH_3 \xrightarrow{550°C} ZnCl_2 + NH_3$$

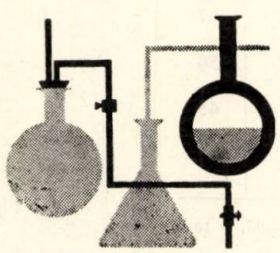
Procedeul este dezavantajos din cauza agresivității foarte accentuate a produselor de reacție (agresivitate mai mare ca în procedeul cu CuCl) care implică utilizarea unor materiale de construcții mai stabile la coroziune.

În general, procedeele în care se obține acid clorhidric, sînt mai puțin dorite, deoarece acesta are o utilizare cu mult mai redusă decît clorul.

Trebuie remarcat faptul că toate procedeele care elimină distilarea ca mijloc pentru recuperarea amoniacului combinat, trebuie să renunțe la obținerea bioxidului de carbon prin arderea calcarului. În schimb instalațiile care folosesc procedeele fără cuptoare de var trebuie să se amplaseze pe platforme uzinale, unde este disponibilă o sursă de gaze cu o concentrație de minimum 40% bioxid de carbon; este cazul fabricațiilor de amoniac și de reformare catalitică.

Prezența fabricii de amoniac se impune mai ales la aplicarea procedeului Dual.

Un avantaj evident îl prezintă cele două procedee noi prin faptul că, renunțîndu-se la distilare, fabricația sodei nu mai este consumator important de abur, avataj cu repercusiuni favorabile în prețul de cost al produselor sodă și clor.



I. C. Răducanu şi Gh. A. Circo

# UNELE ASPECTE PRIVIND COROZIUNEA INSTALAŢIILOR METALICE CARE VIN ÎN CONTACT CU APELE ACIDE DIN EXPLOATĂRI MINIERE

## 1. Obiectul cercetării

În această lucrare autorii şi-au propus să determine viteza de coroziune a instalaţiilor metalice în apele acide din exploatarea minieră-Barza şi să preconizeze unele măsuri de prevenire şi combatere a coroziunii.

Din determinările de *p*H, care au fost efectuate în locurile unde se semnalau cele mai mari distrugeri prin coroziune, s-a stabilit că cele mai agresive ape sînt în următoarele mine: Mina Brădişor (orizonturile 180 şi 130); Mina Valea Morii (orizonturile 120 şi 180).

Într-adevăr, în aceste locuri *p*H-ul apelor, atît în canalul de colectare, cît şi la suprafaţa solului, unde umiditatea era foarte mare, era cel mai scăzut.

Utilajul principal utilizat în aceste mine constă din:

Diverse conducte necesare la evacuarea apelor, aer comprimat, aerisire şi aer viciat, recipienţi pentru apă necesară la perforare, şine şi vagonete pentru transportat minereu, cabluri şi conductoare electrice, precum şi diferite utilaje de lucru.

Conductele şi şinele metalice pentru vagonete sînt utilajele cele mai expuse fenomenului de coroziune. Aceste utilaje prezintă la exterior un strat relativ gros şi afînat de produse de coroziune, care se desprinde cu uşurinţă, mai ales în locurile în care şinele şi conductele sînt picurate continuu cu apa acidă care se scurge din plafonul galeriei. Fenomenul de distrugere este atît de intens, încît s-au semnalat cazuri cînd conducte cu grosimea peretelui de 10—12 mm au devenit inutilizabile în mai puţin de 4—5 săptămîni.

Acelaşi lucru se constată şi în locurile unde apa traversează galeria de la peretele opus canalului de colectare peste s-au pe sub şine, venind în contact cu acestea, ducînd la tăierea lor în 20—30 de zile (exemplu minele Brădişor), s-au la formarea unor cavităţi pe şine avînd adîncimi de 20—30 mm şi diametre de 20—25 mm.

Viteza de deplasare a apei, determinată în canalele de colectare variază între 2,5 şi 5 m/min în cele patru locuri studiate.

Umiditatea aerului variază între limitele 75% (Valea Morii — 180) şi 90% (Valea Morii — 120).

La pompe se constată că se distruge în special rotorul din cauza acţiunii combinate a coroziunii şi eroziunii, ca urmare a faptului că apa acidă antrenează şi particule solide.

Solul, care este în general argilos, de culoare albăgălbuie pînă la roşcat (Valea Morii — 180), are o umiditate foarte variată (30—75%) depinzînd de cantitatea de apă care se înfiltrează în galerie şi îmbibă solul pînă la o stare fluidă.

Din toate cele patru locuri de studiu s-au luat probe de sol cărora li s-a determinat umiditatea prin cîntărire iniţială, deshidratarea la temperatura de 130°C şi recîntărire finală.

Valorile medii rezultate pentru umiditatea solului variază între 38% la Brădişor şi 46% la Valea Morii.

În continuare se citează unele dintre consecinţele fenomenului de coroziune a utilajului metalic:

— înlocuirea frecventă a conductelor metalice pentru evacuarea apelor şi pentru aer comprimat şi a şinelor metalice, ceea ce provoacă un consum foarte ridicat de metal;

— repararea sau înlocuirea frecventă a pompelor de evacuare;

— crearea de dificultăţi în procesul de producţie (stagnarea producţiei, transportului etc.

Din cele menţionate reiese necesitatea studiului privind coroziunea provocată de apele acide miniere, domeniu căruia ar trebui să i se acorde o importanţă din ce în ce mai mare, fiind vorba de posibilitatea realizării unor mari economii de metal [1].

Pentru a putea interveni operativ în scopul evitării sau prevenirii consecinţelor fenomenului de coroziune, este necesar să se cunoască pe scurt procesul formării apelor acide în mine.

## 2. Mecanismul formării apelor acide de mină

În general, apele agresive de mină apar la zăcăminte de cupru, plumb, wolfram, cu conţinut de sulf şi metale rare [2].

Zăcămintele sulfuroase condiţionează formarea apelor acide în mină.

Sulful pur, cît şi sulfurile (pirite, calcopirite, galenă şi sulfura de cupru) intră în reacţii chimice favorizate şi de prezenţa oxigenului.

Introducerea aerului în mină, pătrunderea curenţilor de apă cu viteză mare, capabili să desprindă de pe conducte produsele de oxidare, precum şi peliculele de protecţie care se pot forma în unele cazuri, intensifică şi accelerează descompunerea chimică a combinaţiilor cu sulf, ducînd la mărirea acidităţii apelor de mină.

La un conţinut însemnat de pirită ($FeS_2$) în strat, apele alcaline sau neutre intră în reacţie chimică

cu $FeS_2$ și se îmbogățesc în ioni de hidrogen, devenind astfel agresive (acide).

La contactul piritei cu apa de mină, care conține oxigen dizolvat, sau în prezența oxigenului se formează acid sulfuric liber și sulfați [3]:

$$4FeS_2 + 2H_2O + 15O_2 \rightleftarrows 2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2SO_4 \quad (1)$$

$$Fe_2(SO_4)_3 + 6H_2O \xrightarrow{\text{(hidroliză)}} 2Fe^{3+} + 3SO_4^{2-} +$$

$$+ 6H^+ + 6OH^- \rightarrow 2Fe(OH)_3 + 3SO_4^{2-} + 6H^+. \quad (2)$$

Sulfatul feric este furnizor de oxigen pentru alte sulfuri, pe care le oxidează cu formare simultană de acid sulfuric:

$$2Fe_2(SO_4)_3 + 2MeS + 2H_2O + 3O_2 \rightarrow 2MeSO_4 +$$

$$+ 4FeSO_4 + 2H_2SO_4 \quad (3)$$

Prezența sulfatului feric, contribuie la accelerarea procesului de oxidare a piritei după reacția:

$$FeS_2 + Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O + 3O_2 \rightarrow 3FeSO_4 +$$

$$+ 2H_2SO_4, \quad (4)$$

mărind astfel cantitatea de acid sulfuric ce se formează. Așadar, sulfatul feric are un rol deosebit de important în oxidarea sulfurilor.

Sulfatul feros rezultat din reacția (4) se oxidează în prezența aerului la sulfat feric, formîndu-se totodată și hidroxid feric:

$$12FeSO_4 + 6H_2O + 3O_2 \rightarrow 4Fe_2(SO_4)_3 + 4Fe(OH)_3 \quad (5)$$

Sulfatul feric poate acționa totodată și asupra oțelului din care este confecționat utilajul, în felul următor:

$$Fe + Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow 3FeSO_4, \quad (6)$$

și prin urmare după această reacție, fierul se corodează pe seama reducerii ionilor ferici la ioni feroși.

În consecință, apele de mină au o compoziție chimică destul de complexă.

Asupra gradului de aciditate al apei de mină influențează nu numai concentrația acidului sulfuric liber, ci și ionii de hidrogen rezultați în urma hidrolizei sărurilor de fier sau de aluminiu [1]. La analiza chimică a apelor acide de mină este necesar să se pună în evidență prezența sărurilor de fier sau de aluminiu, care prin hidroliză pot mări concentrația ionilor de hidrogen.

### 3. Procesul de coroziune electrochimică a oțelului în apele acide de mină

Procesul de coroziune se desfășoară pe suprafața metalului sub forma a două reacții de electrod simultane, independente, de sens contrar și cu viteze egale, numite reacții electrochimice conjugate. Viteza acestor reacții depinde de valoarea potențialului de electrod.

*a)* Reacția anodică constă în ionizarea (oxidarea) metalului, cînd ionul metalic trece din rețeaua cristalină în mediul corosiv sub formă de ion hidratat, lăsînd o cantitate echivalentă de electroni pe faza solidă [4, 5, 10—13]:

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e \quad (7)$$

*b)* Reacția catodică poate consta din cel puțin una din reacțiile următoare: reducerea ionilor de hidrogen, reducerea oxigenului molecular dizolvat și reducerea ionilor ferici la ioni feroși:

$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2 \quad (8)$$

$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^- \quad (9)$$

$$Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+} \quad (10)$$

Reacția totală, de reducere catodică a oxigenului molecular în mediul acid poate fi scrisă sub formă [4]:

$$O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O \quad (11)$$

Coroziunea metalelor cu potențial standard negativ, în acest caz fierul, al cărui potențial normal de echilibru este egal cu —0,44 V, pentru cazul oxidării la valența doi, iar pentru oxidarea la valența trei este egal cu —0,036 V, proces care are loc la dizolvarea fierului sau oțelului în stare pasivă [5], de pildă în acid sulfuric aerat, are loc cu reducerea simultană a ambilor oxidanți: coroziune prin „depolarizare mixtă", cu oxigen și hidrogen.

Așadar, procesul electrochimic de dizolvare a metalelor, însoțit de schimbul cinetic de ioni metalici cu ionii din soluție, condiționează apariția în sistem a unor potențiale de echilibru, caracteristice pentru reacțiile anodice și catodice care se pot desfășura la limita metal-agent corosiv.

### PARTEA EXPERIMENTALĂ

După ce au fost stabilite punctele în care apele au *p*H-ul cel mai scăzut (determinări orientative cu hîrtia indicatoare universală „UNITEST"), au fost efectuate următoarele operații:

— S-a determinat viteza de curgere a apelor prin canalele de colectare.

— S-a examinat (vizual) starea utilajelor metalice.

— Au fost luate probe de ape corosive (3—4 l pentru fiecare punct, în sticle închise ermetic) și de sol (2—3 kg) în pungi duble din material plastic pentru a le menține umiditatea constantă.

— S-a trecut apoi la partea experimentală propriu-zisă, care a fost efectuată fie pe teren în laborator, unde s-au studiat în amănunt următorii parametrii mai importanți:

1. **Măsurarea precisă a *p*H-ului apelor de mină și a dependenței acestuia de temperatură.** Pentru măsurători s-au folosit următoarele: electrodul indicator de chinhidronă, electrodul saturat de calomel, un potențiometru tip QTK-Metra și un termostat tip U-8, care permite menținerea constantă a temperaturii cu o precizie de $\pm$ 0,2°C.

2. **Măsurarea conductivității electrolitice a apelor la diverse temperaturi,** folosindu-se o celulă de conductivitate cu electrozi din platin-platinat, o punte de conductivitate RFT, un generator electronic cu ton, de medie frecvență (800 Hz) tip Ulrich, și un termostat [6].

Rezultatele determinărilor sînt prezentate în tabela 1.

**Tabela 1**

| Nr. crt. | Apă studiată | Conductivitatea electrolitică $\lambda \cdot 10^3\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$ | | | | *p*H-ul | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | temperatură, °C | | | | temperatură, °C | | | |
| | | 15 | 20 | 25 | 30 | 15 | 20 | 25 | 30 |
| 1 | Mina Brădişor — 180 | 5,42 | 5,87 | 6,22 | 6,81 | 1,76 | 1,80 | 1,82 | 1,85 |
| 2 | Mina Brădişor — 130 | — | 4,02 | 4,40 | 4,70 | 2,34 | 2,36 | 2,38 | 2,40 |
| 3 | Mina Valea Morii — 120 | 3,46 | 3,68 | 3,84 | — | 2,05 | 2,10 | 2,13 | 2,16 |
| 4 | Mina Valea Morii — 180 | 1,88 | 2,01 | 2,48 | 2,48 | 3,10 | 3,14 | 3,18 | 3,20 |

3. **Analiza chimică a apelor** a pus în evidenţă prezenţa principalilor ioni (sau substanţe), care influenţează substanţial, procesul de coroziune. Se menţionează principalii constituenţi în măsura în care prezenţa acestora permite înţelegerea mecanismului de coroziune.

$SO_4^{2-}$ . . . . . 7,8—9,6 g/l;

Fe . . . . . 1—2,3 g/l; Cu . . . 0,0012—0,005 g/l;

Oxigen . . . . . 0,006—0,0086 g/l, substanţe al căror rol a fost discutat anterior.

Clor . . . . . 0,011—0,021 g/l: anionul clor constituie un accelerator al procesului de coroziune, întrucît dizolvă peliculele protectoare, dînd cloruri solubile.

Alte substanţe, cum sînt oxizii de calciu şi magneziu, contribuie la micşorarea acidităţii, deoarece au reacţie alcalină. Compuşii arseniului, oxizii în special, manifestă proprietăţi de inhibare a coroziunii metalelor în soluţii de acid sulfuric [4 şi 5].

## 4. Determinarea vitezei de coroziune a oţelului

Viteza de coroziune a oţelului a fost efectuată atît în apele acide, cît şi în sol, direct în teren în condiţiile specifice de lucru în cele patru locuri menţionate.

Probele pentru cercetare (aproximativ 100 de bucăţi) au fost confecţionate, la dimensiunile 50 × 20 × 2 mm, din acelaşi material din care sînt făcute utilajele miniere. Pregătirea probelor (şlefuire, decapare, degresare, spălare şi uscare etc.) a fost făcută pentru toate probele în aceleaşi condiţii. După ce probele au fost menţinute 30—45 min în exicator, au fost cîntărite şi apoi expuse, prin suspendare cu un fir din material plastic, fie în apa curgătoare (în canalul de colectare), fie în solurile respective.

În aceste condiţii (dinamice) de curgere a apelor, probele veneau permanent în contact cu noi cantităţi de oxigen, care contribuie la reacţia catodică şi deci accelerează procesul de autodizolvare a fierului. Probele astfel expuse acţiunii corosive a apelor sau solului au fost scoase după 12, 24, 48, 96, 144 şi 180 de ore, după care li s-au îndepărtat produsele de coroziune prin ştergere cu vată înmuiată într-o soluţie diluată de citrat de amoniu. După uscare şi menţinere în exicator au fost din nou cîntărite.

Viteza de coroziune, ca medie a cel puţin două determinări, a fost exprimată prin pierderea de greutate (deoarece în urma coroziunii produsele formate nu sînt aderente), raportată la unitatea de suprafaţă şi timp.

$$K = \frac{\Delta G}{S \cdot t},\ g/m^2h \qquad (12)$$

unde:

$\Delta G$ este pierderea de greutate, în g;

$S$ — suprafaţa totală a probei în $m^2$;

$t$ — timpul de expunere a probei în mediul corosiv, în h, fie prin pierderea de grosime raportată la timp:

$$V = K\frac{8\,760}{\gamma_o\,1\,000},\ mm/an, \qquad (13)$$

unde:

$K$ reprezintă viteza de coroziune, în $g/m^2$ h;

8 760 — numărul de ore dintr-un an;

$\gamma$ — greutatea specifică a metalului expus coroziunii.

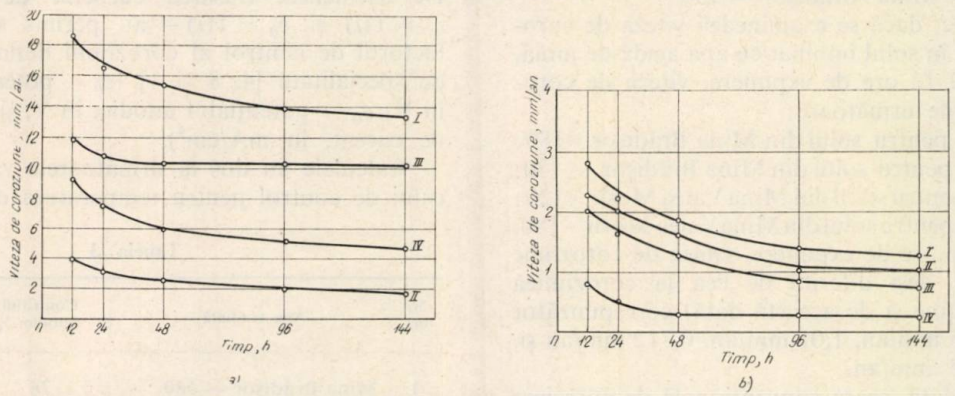



Fig. 1. Variaţia vitezei de coroziune, a oţelului (OL-38) în timp, în diverse ape (*a*) şi soluri (*b*) acide de mină:

*a* — Probe de oţel expuse în ape acide de mină; *b* — probe de oţel expuse în soluri acide de mină.
I — Mina Brădişor — 180; *p*H = 1,80; t = 19—20°C; φ = 80%. II — Mina Brădişor — 130; *p*H = 2,36; t = 20—21°C; φ = 80—85%.
III — Mina Valea Morii — 120; *p*H = 2,10; t = 20—21°C; φ = 85—90%; IV — Mina Valea Morii — 180; *p*H = 3,16; t = 23—24°C; φ = 75%.

Tabela 2

| Locul de experimentare | Timp de expunere, h | Viteza medie de coroziune a OL-38 în: | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | *a)* apa de mină, | | *b)* solul de mină, | |
| | | g/m²h | mm/an | g/m²h | mm/an |
| I. Mina Brădişor — 180 $pH = 1,80$ $t = 19—20°C$ $\varphi = 80\%$ | 12 | 16,65 | 18,60 | 2,52 | 2,80 |
| | 24 | 14,76 | 16,42 | 2,00 | 2,23 |
| | 48 | 13,80 | 15,38 | 1,68 | 1,84 |
| | 96 | 12,41 | 13,80 | 1,20 | 1,38 |
| | 144 | 11,95 | 13,30 | 1,12 | 1,25 |
| | 180 | 11,40 | 12,64 | 1,02 | 1,14 |
| II. Mina Brădişor — 130 $pH = 2,36$ $t = 20—21°C$ $\varphi = 80—85\%$ | 12 | 3,52 | 3,91 | 2,01 | 2,24 |
| | 24 | 2,68 | 2,98 | 1,81 | 2,02 |
| | 48 | 2,25 | 2,50 | 1,44 | 1,60 |
| | 96 | 1,76 | 1,96 | 0,95 | 1,05 |
| | 144 | 1,44 | 1,62 | 0,907 | 1,01 |
| | 180 | 1,30 | 1,42 | 0,88 | 0,98 |
| III. Mina Valea Morii — 120 $pH = 2,10$ $t = 20—21°C$ $\varphi = 85—90\%$ | 12 | 10,60 | 11,81 | 1,80 | 2,00 |
| | 24 | 9,75 | 10,80 | 1,50 | 1,67 |
| | 48 | 9,30 | 10,35 | 1,12 | 1,25 |
| | 96 | 9,25 | 10,25 | 0,73 | 0,813 |
| | 144 | 9,18 | 10,20 | 0,64 | 0,712 |
| IV. Mina Valea Morii — 180 $pH = 3,16$ $t = 23—24°C$ $\varphi = 75\%$ | 12 | 8,20 | 9,12 | 0,69 | 0,768 |
| | 24 | 6,67 | 7,41 | 0,45 | 0,50 |
| | 48 | 5,37 | 5,98 | 0,265 | 0,294 |
| | 96 | 4,51 | 5,02 | 0,24 | 0,268 |
| | 144 | 4,12 | 5,58 | 0,22 | 0,245 |

Rezultatele acestor determinări sînt prezentate în tabela 2, şi în diagramele din figura 1 (*a*, *b*):

Din tabela 2 rezultă că viteza medie de coroziune a oţelului în apa de mină, cît şi sol scade în timp rămînînd (după aproximativ 144 de ore) oarecum constantă, lucru explicabil dacă se ţine seama că difuzia oxigenului, spre zonele catodice, scade pe măsură ce pe suprafaţa probelor se formează produse de coroziune.

După 12 ore de expunere, viteza de coroziune a oţelului în apele de mină variază între 3,91 mm/an şi 18,60 mm/an ca apoi să scadă, după 144 de ore, la valori între 1,62 mm/an şi 13,30 mm/an.

Dacă se consultă scara convenţională de apreciere a rezistenţei metalelor la coroziune [4 şi 7], rezultă că OL-38 este instabil (nerezistent) în toate apele studiate, sau puţin stabil (cu rezistenţă slabă) în cazul apei din Mina Brădişor — 130.

De asemenea, dacă se examinează viteza de coroziune a OL-38 în solul îmbibat cu apa acidă de mină, rezultă că după 12 ore de expunere, viteza de coroziune are valorile următoare:

2,80 mm/an, pentru solul din Mina Brădişor—180;

2,24 mm/an, pentru solul din Mina Brădişor — 130;

2,00 mm/an, pentru solul din Mina Valea Morii—120;

0,768 mm/an, pentru solul din Mina Valea Morii—180,

iar după 144 de ore de expunere, viteza de coroziune scade (ordinea, deşi diferită de cea la coroziunea în apă, se menţine şi de această dată) corespunzător la valorile: 1,25 mm/an, 1,01 mm/an, 0,712 mm/an şi, respectiv, 0,245 mm/an.

De această dată, scara convenţională de apreciere a rezistenţei metalelor la coroziune arată că OL-38 este puţin stabil în solurile din Minele Brădişor, fiind relativ stabil în solurile din Minele Valea Morii.

Se precizează următoarele:

Au fost efectuate, de asemenea, şi în laborator, determinări privind viteza de coroziune a oţelului în apele acide, în diverse condiţii de experimentare:

— prin imersie alternată a probelor în agentul corosiv, cu ajutorul camerei de coroziune;

— prin simplă scufundare (prin consumarea oxigenului dizolvat) în condiţii staţionare;

— cu ajutorul celulei speciale de polarizare, prin trasarea simultană a curbelor de polarizaţie catodică şi anodică, metodă descrisă într-o lucrare anterioară [1].

Aceste determinări au dus în toate cazurile la valori sensibil mai mici ale vitezei de coroziune decît cele efectuate direct în teren (tabela 2), întrucît în condiţii de laborator n-a mai existat posibilitatea reînoirii cantităţii de oxigen consumate, în reacţia catodică, ca în cazul curgerii apelor prin canalele de colectare. De asemenea, trasarea curbelor de polarizaţie — $e_c = f(i)$ şi $e_a = f(i)$ — au permis să se calculeze factorul de control al coroziunii definit în literatura de specialitate [4, 8 şi 1] ($e_c$ — potenţialul catodic, în V; $e_a$ — potenţialul anodic, în V, şi $i$ — densitatea de curent, în mA/cm²).

Calculele au dus la următoarele valori ale factorului de control pentru temperatura de 20°C:

Tabela 3

| Nr. crt. | Apa studiată | Controlul catodic, % | Controlul anodic, % |
|---|---|---|---|
| 1 | Mina Brădişor — 180 | 76 | 23,8 |
| 2 | Mina Brădişor — 130 | 77 | 18,5 |
| 3 | Mina Valea Morii — 120 | 80,7 | 19,3 |
| 4 | Mina Valea Morii — 180 | 79 | 20,4 |

Deoarece a rezultat că, în toate cazurile, controlul catodic este mai mare decît controlul anodic se deduce că viteza procesului de coroziune este determinată în special de viteza reacţiei catodice de reducere a ionilor de hidrogen şi a oxigenului dizolvat în apă.

Pentru a se micşora viteza de coroziune a metalului (fierului) urmează să se micşoreze concentraţia ionilor de hidrogen (aciditatea) şi să se împiedice difuzia oxigenului molecular (din aer) în zonele catodice; acest lucru este posibil neutralizînd acidul format şi în acelaşi timp izolînd, printr-un anumit procedeu, şinele şi conductele metalice de contactul cu oxigenul. Pe de altă parte, micşorarea vitezei de coroziune a metalului se poate realiza şi prin alierea fierului cu alte metale uşor pasivabile (Cr, Ni, Mn, Mo etc.) [16], cînd reacţia anodică de ionizare a metalului este frînată (este cazul folosirii oţelurilor inoxidabile).

## 5. Determinări de laborator privind solul

Au fost efectuate cercetări cu probe de sol în condiţii cît mai apropiate de cele naturale, pentru a determina coroziunea produsă de sol asupra metalelor:

*a.* Determinarea umidităţii solului de mină pentru temperaturile din mine.

*b.* Determinarea *p*H-ului solurilor prin măsurarea *p*H-lui apelor ce se infiltrează în sol (tabela 1).

*c.* Determinarea rezistenţei solului. Pentru măsurarea rezistenţei electrice s-a folosit: o sondă care avea la un capăt montaţi doi electrozi identici din oţel, de formă tronconică, despărţiţi între ei printr-un perete izolant [8], o punte de curent alternativ de medie frecvenţă şi un termostat. Pentru fiecare determinare la umiditatea şi temperatura dată, pentru o mai mare precizie, s-au efectuat cîte 2—3 măsurători, notîndu-se media acestora. Rezultatele sînt prezentate în tabela 5.

*d.* Determinarea activităţii corosive a solului. Principiul determinării acţiunii corosive a solului constă în determinarea pierderii de greutate într-un anumit timp (24 h) a unei probe metalice (ţeavă), expusă în calitate de anod la acţiunea unui curent electric continuu furnizat de către o sursă exterioară. Proba, care este şlefuită, decapată, degresată, spălată şi uscată, se cîntăreşte cu precizie de 0,01 g înainte şi după efectuarea determinărilor. Aparatul (Corfield) este format dintr-o ţeavă din metalul care se cercetează (avînd un diametru de 19 mm), un cilindru din acelaşi metal cu o capacitate de 0,55 l (înalt de 110 mm, cu diametrul interior de 80 mm), în care se introduce solul de studiat. Ţeava este fixată vertical în centrul cilindrului, cu ajutorul unui dop de cauciuc montat la partea inferioară. Instalaţia este alimentată cu o baterie de acumulatoare la o tensiune de 6 V. Proba (ţeava) funcţionează în calitate de anod, iar suprafaţa interioară a cilindrului drept catod.

Acţiunea corosivă a solului a fost studiată pentru trei umidităţi diferite, la două temperaturi, care sînt caracteristice condiţiilor de lucru din mine.

Pentru aprecierea activităţii corosive a solurilor studiate s-au folosit datele din tabela 4 [9].

**Tabela 4**

| Pierderea în greutate ΔG, (a ţevii), | Clasificarea agresivităţii corosive a solului |
|---|---|
| sub 1 | nepericuloasă |
| 1—2 | pericol mediu |
| 2—3 | periculoasă |
| peste 3 | foarte periculoasă |

În tabela 5 se prezintă rezultatele privind cercetările de laborator efectuate cu solurile de mină.

Din tabela 5 rezultă următoarele:

— la umiditate constantă, rezistenţa electrică a solului scade cu creşterea temperaturii;

— la temperatură constantă, rezistenţa electrică a solului scade destul de mult (cam la a patra parte) cînd umiditatea creşte de la 35 la 70%;

— rezistenţa electrică a solului, pentru o temperatură şi umiditate date, este cu atît mai mică cu cît aciditatea este mai mare. Solurile îmbibate cu ma

**Tabela 5**

| Solul studiat | Umiditatea, % | Rezistenţa electrică a solului, Ω | | | Pierderea de greutate ΔG, în g | | Caracterizarea agresivităţii solului |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | temperatura, °C | | | temperatura, °C | | |
| | | 15 | 20 | 25 | 15 | 25 | |
| Mina Brădişor — 180 *p*H = 1,76—1,82 | 35 | 78 | 75 | 70 | 2,85 | 2,50 | periculoasă |
| | 50 | 41 | 38 | 29 | 5,04 | 4,38 | foarte periculoasă |
| | 70 | 28 | 22 | 19 | 7,96 | 7,74 | foarte periculoasă |
| Mina Brădişor — 130 *p*H = 2,34—2,38 | 35 | 82 | 78 | 71 | 3,92 | 3,80 | foarte periculoasă |
| | 50 | 36 | 30 | 28 | 5,13 | 4,97 | foarte periculoasă |
| | 70 | 20 | 16 | 14 | 7,97 | 7,92 | foarte periculoasă |
| Mina Valea Morii — 120 *p*H = 2,05—2,13 | 35 | 80 | 74 | 65 | 2,32 | 2,13 | periculoasă |
| | 50 | 53 | 29 | 21 | 4,57 | 4,30 | foarte periculoasă |
| | 70 | 22 | 18 | 15 | 7,04 | 6,16 | foarte periculoasă |
| Mina Valea Morii — 180 *p*H = 3,10—3,18 | 35 | 88 | 78 | 64 | 2,90 | 2,86 | periculoasă |
| | 50 | 42 | 32 | 24 | 4,58 | 4,18 | foarte periculoasă |
| | 70 | 21 | 19 | 18 | 5,98 | 5,81 | foarte periculoasă |

multă apă acidă (cu umiditate mai mare) sînt mai agresive. Această constatare este în directă concordanţă cu determinările efectuate în teren, de exemplu la minele Brădişor, de unde s-a dedus că în solurile acestea oţelul este puţin stabil, iar pentru determinări de laborator s-a citit (tabela 4) că solurile respective au o agresivitate „foarte periculoasă";

— pierderea de greutate scade cu creşterea temperaturii şi creşte radical cu mărirea umidităţii. Prin urmare, la temperaturi scăzute şi umidităţi mari (spre exemplu în anotimpurile reci şi primăvara, cînd precipitaţiile sînt mari), acţiunea corosivă poate fi mult mai puternică. S-a constatat, de asemenea, că ţeava supusă coroziunii a prezentat în final, la partea superioară a solului la limita sol-aer, o distrugere puternică, ducînd fie la gîtuire, fie la perforarea ţevii. În asemenea cazuri, pe lîngă acţiunea corosivă a solului a intervenit şi aerarea neuniformă sau diferenţială [4], care a accelerat procesul de coroziune. Într-adevăr, în condiţii practice, în lungul unei galerii, cantitatea de oxigen este variabilă, iar compoziţia solului diferită.

De asemenea, pentru aprecierea activităţii corosive a solurilor se mai foloseşte, în condiţii de laborator, metoda Denison [8, 15] ca fiind o metodă destul de precisă; ea constă în trasarea curbelor de polarizaţie ale unui metal introdus în solul de cercetat într-o celulă specială. Metoda a fost utilizată de către autori în prima lucrare consacrată acestui domeniu [1, 14]. În concluzie, viteza de coroziune a metalelor în sol depinde, printre altele, de:

— proprietăţile metalului (aliajului) expus acţiunii solului;

— compoziţia (conţinutul în săruri) şi porozitatea solului;

— gradul de aerare al solului, deci de coeficientul de difuziune al oxigenului prin sol;

— umiditatea şi *p*H-ul solului;

— rezistivitatea electrică a solului etc.

## PROPUNERI PRIVIND PREVENIREA ŞI COMBATEREA COROZIUNII UTILAJELOR METALICE ÎN APELE ACIDE DE MINĂ

După cum rezultă din cercetările întreprinse în mai multe exploatări miniere, s-a constatat că măsurile de protecţie împotriva coroziunii nu se aplică în mod organizat.

În cadrul exploatării miniere Barza (Mina Valea Morii — galerie) s-a încercat, pentru experimentare, metoda protejării conductelor prin vopsire cu vopsea pe bază de clor-cauciuc, metodă care a dat rezultate încurajatoare şi care se recomandă a fi continuată şi aplicată şi în alte mine.

Deoarece industria minieră este un mare consumator de metal şi din studiul de faţă a rezultat că viteza de coroziune are valori neobişnuit de mari se propun cîteva măsuri pentru a preveni sau evita consecinţele nedorite ale fenomenului de coroziune a metalelor:

### 1. Măsuri cu caracter organizatoric

Întreţinerea în perfectă stare de curăţenie a canalelor prin care circulă apa (care se infiltrează în galerii prin pereţi sau plafon), pentru ca aceasta să nu mai inunde şinele de vagonete sau conductele de pompare a apei.

— Acordarea unei atenţii deosebite amestecării apelor puternic acide cu cele neutre, deoarece în foarte multe cazuri se ajunge la mărirea concentraţiei ionilor de hidrogen (micşorarea *p*H-lui), ca urmare a hidrolizei sulfatului feric [1].

— Fixarea suporturilor pentru susţinerea conductelor în pereţii laterali ai galeriei în aşa fel ca apa care îi atinge să nu se prelingă pe acestea şi apoi să ajungă la conducte.

— Folosirea unor apărători în boltă care să evite picurarea apelor pe şine sau conducte.

### 2. Măsuri cu caracter protector

Pentru conducte şi şine se pot aplica straturi (sau pelicule) anticorosive care au o puternică rezistenţă la umiditate şi aciditate. Aceste straturi, de grosimi foarte variate, pot fi formate din: bitum, gudron şi smoală de huilă, combinaţii gudron-răşini epoxidice, grunduri reactive, acoperiri anticorosive din materiale plastice, acoperiri prin metalizare (plumb 1—2 mm pentru mediul sulfuric) etc. [15—19].

Este necesară formarea unor echipe specializate de lucrători, care să se ocupe numai cu aplicarea şi întreţinerea acestor straturi protectoare. Aplicarea ar putea fi efectuată, pentru instalaţiile aflate în funcţiune, chiar în interiorul minei, — şi în acest caz uscarea straturilor de protecţie urmează să fie făcută în funcţie de proprietăţile termice ale acestora, fie cu aer cald, fie cu un încălzitor electric special, — sau la suprafaţă, unde utilajele care urmează a fi montate în subteran se vor izola anticorosiv din vreme.

Totodată este necesară ţinerea unei evidenţe precise asupra utilajelor protejate şi montate. Se poate aplica şi protecţia catodică în cele două variante (cu sursă externă de curent continuu sau cu anozi protectori), însă numai pentru cazuri cînd conducta sau şina de protejat are un contact direct pe întreaga lungime cu solul. Şi de această dată, însă, conducta va fi bine izolată cu bitum, smoală, gudron etc. [4, 15, 16].

### 3. Măsuri de înlocuire a materialelor feroase cu materiale nemetalice

Dezvoltarea rapidă a industriei de materiale plastice a făcut ca acestea să fie utilizate din ce în ce mai mult în cele mai diferite domenii ale tehnicii.

Astfel, se propune ca, în diverse locuri unde aciditatea apelor este foarte mare, conductele metalice să fie înlocuite treptat cu conducte din materiale plastice. Aceste conducte (cele de policlorură de vinil) se fabrică în prezent în ţară în diferite tipuri (STAS 6675-62) la diametre ce ating 160 mm şi presiuni nominale de 2,5—10 kgf/cm$^2$ pentru temperatura de 18—22°C.

Din proprietăţile şi caracteristicile conductelor de PVC, rezultă că acestea pot fi utilizate şi înlocuite pe porţiunile cele mai corosive, atît conductele de aer comprimat ($p$ = 3,5—4 at), cît şi conductele pentru aeraj sau pompare a apei, realizîndu-se cu siguranţă însemnate economii de metal.

Întrucît temperaturile din mină nu depăşesc 25°C, temperatura maximă de folosire a conductelor de PVC (40—60°C) nu poate fi atinsă în acest caz. Conductele din materiale plastice vor fi montate în locuri ferite de lovituri mecanice, întrucît au rezistenţă la şoc inferioară celor metalice.

Îmbinarea şi asamblarea conductelor din materiale plastice, în condiţiile specifice din subteran, trebuie să se facă prin lipirea sau sudarea mufelor, evitîndu-se pe cît posibil folosirea flanşelor metalice.

Experienţele de înlocuire a conductelor metalice cu conducte din materiale plastice, efectuate în multe exploatări miniere moderne, au dus la rezultate mult mai bune decît în cazul folosirii conductelor metalice acoperite cu lacuri, bitumuri sau gudroane speciale.

## CONCLUZII

1. A fost studiat *p*H-ul apelor din patru mine aparţinînd Exploatării miniere Barza şi s-a găsit, în toate cazurile, că acesta este acid ($p\mathrm{H} < 7$) şi, în consecinţă, apele sînt puternic corosive pentru oţel. La temperatura de 20°C (temperatură care predomină în această exploatare) cea mai mică valoare a *p*H-lui ($p\mathrm{H} = 1{,}8$) o prezintă Mina Brădişor — 180, iar cea mai mare ($p\mathrm{H} = 3{,}14$) Mina Valea Morii —180.

2. S-a măsurat conductivitatea electrolitică a apelor de mină (a căror compoziţie este foarte complexă) pentru temperatura de 15, 20, 25 şi 30°C. Pentru temperatura de 20°C, conductivitatea electrolitică are valori cuprinse între $2{,}01 \cdot 10^{-3}\ \Omega^{-1}\ \mathrm{cm}^{-1}$ (Mina Valea Morii—180) şi $5{,}87 \cdot 10^{-3}\ \Omega^{-1}\ \mathrm{cm}^{-1}$ (Mina Brădişor — 180), fapt care este în deplină concordanţă cu măsurătorile de *p*H: cînd *p*H este minim, conductivitatea electrolitică este maximă.

3. S-au determinat, de asemenea, umiditatea şi temperatura solului, precum şi viteza de curgere a apelor în canalele de colectare.

4. Viteza de coroziune a oţelului de conducte a fost determinată în teren, pentru cele patru mine, atît în apă cît şi în sol. În toate cazurile, viteza de coroziune scade în timp, rămînînd oarecum constantă, după 144—180 de ore.

După 144 de ore de expunere a probelor de oţel în apa din canalele de colectare, Mina Brădişor — 180 prezintă cea mai mare valoare a vitezei de coroziune: 13,30 mm/an, iar Mina Brădişor — 130, cea mai mică: 1,62 mm/an.

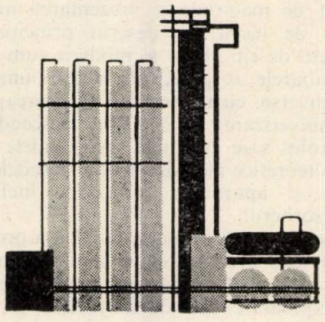
După acelaşi interval de timp, viteza de coroziune a OL-38 în solul celor patru mine prezintă cea mai mare valoare: 1,25 mm/an pentru Mina Brădişor—180, şi cea mai mică: 0,245 mm/an pentru Mina Valea Morii — 180.

5. Consultîndu-se scara convenţională de apreciere a rezistenţei metalelor la coroziune, rezultă că OL-38 este în aceste ape instabil sau puţin stabil, iar în sol puţin stabil sau relativ stabil şi deci folosirea acestuia nu este indicată din punct de vedere economic. La aceleaşi concluzii s-a ajuns şi din determinările privind activitatea corosivă a solului.

6. S-a propus folosirea unor straturi (pelicule) de protecţie anticorosivă pentru utilajele aflate în funcţiune şi înlocuirea conductelor metalice cu conducte din materiale plastice, practică utilizată în multe exploatări miniere moderne.

**Bibliografie**


1. Răducanu, I. şi Făşie, T. În: Buletinul I. P. Bucureşti, XXVI, fasc. 1, ian.-febr. 1964, p. 53—61.
2. Dokukin, A. V. Combaterea coroziunii construcţiilor şi utilajului în exploatările miniere. În: Coroziunea şi protecţia suprafeţelor, Caiet selectiv I.D.T., nr. 4, 1961, p. 177—182.
3. Dokukin, A. V., Dokukina, L. S. Vozniknovenie kislotnih rudnicinih vod i borba s nimi, Moskva, Ugletehizdat, 1950, p. 42, 70, 123.
4. Hagymas, Gh., Firoiu, C. şi Radovici, O. Coroziunea şi protecţia metalelor, Bucureşti, Editura tehnică, 1963, p. 74, 105, 179, 263, 327.
5. Tomasov, N. D. Teoria kormozii i zascita metallov, Moskva, 1960, p. 140, 353, 400, 443.
6. Atanasiu, I. A. şi Facsko, G. Electrochimie (principii teoretice). Bucureşti, Ed. tehnică, 1958, p. 128, 268.
7. *** Memorator ingineresc, Bucureşti, Ed. tehnică, 1962, p. 149.
8. Tomasov, N. D. ş.a. Laboratorniie rabotî po korrozii i zascite metallov, Moskva, 1961, p. 94, 109—116.
9. *** Probleme de coroziune a reţelelor metalice subterane. I.D.T., 1955, p. 68.
10. Eichkorn, G. şi Lorenz, J. C. A. 64—7 669 f; Milkowski, W., C.A. 63, 6 603.
11. Todt, F. Korrosion und Korrosionschutz, Berlin, 1961.
12. Bünger, J. În: Werkstoffe und Korrosion, 7, nr, 6, 1956, p. 322—330.
13. *** Korrozia i zascita metallov, nr. 2. În: Expres Informaţia, 1962, nr. 42, lucrarea 365.
14. Răducanu, I. C. Raport asupra îndeplinirii sarcinilor privind activitatea ştiinţifică pe anul şcolar 1961—1962. (Catedra Electrochimie a Institutului Politehnic Bucureşti), p. 46—54.
15. *** Izolarea anticorosivă a conductelor, I.D.T. 1960, p. 12, 23, 31, 44, 51.
16. Pritula, V. A. Protecţia împotriva coroziunii conductelor subterane din incinta uzinelor (trad. din l. rusă), I.D.T., 1963, Teoria şi practica protecţiei anticorosive a construcţiilor subterane, I.D.T., 1959, p.100—106, 196.
17. Clarke, C. D. şi Reinberg, G. În: Mining Eng. S.U.A., 8, nr. 8, 1956, p. 821—825. (Documentarea tehnică, 1957, nr. 4, lucrarea 2914). Evacuarea apelor de mină, I.D.T., 1954.
18. Eisensteken, F. În: Wertkstoffe und Korrosion, 7, nr. 6, 1956, p. 309—321. Coroziunea şi protecţia suprafeţelor, Caiet selectiv, I.D.T., nr. 7, 1957, p. 38.
19. *** Tendinţe şi realizări noi în folosirea materialelor plastice în mineritul subteran, Bucureşti, 1967, (Institutul central de documentare tehnică).

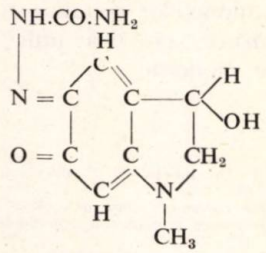
# SCURTE COMUNICĂRI

Popescu Domnica, Vaeni M., Schneider Aurora şi Gamenţi Vera:

**Dozarea adrenocromsemicarbazonei în mediu neapos**

Adrenocromsemicarbazona, substanţă cu acţiune hemostatică, a fost sintetizată în ţara noastră sub denumirea de Adrenostazin.

Este folosită în terapeutică ca soluţie injectabilă şi ca produs per oral în comprimate. Din punct de vedere chimic este 5,6-indolindion, 3-hidroxi-1-metil semicarbazonă, cu formula:



Ca metode de determinare cantitativă, pentru acest produs, în literatură se citează: determinarea azotometrică cu NaOBr (1), metode polarografice (2), spectrofotometrice în U.V. (3) şi metode cromatografice (4, 5, 6).

Autorii şi-au propus să elaboreze o metodă de dozare a adrenostazinei, care constă în dozarea bazicităţii adrenostazinei cu acid percloric, proprietatea accentuată prin dizolvarea substanţei în acid acetic glacial, în prezenţa clorurii de hexametil-*p*-rozanilină cristal violet) ca indicator.

**Tehnica metodei**

Se cîntăresc exact în jur de 0,20 g substanţă, într-un vas de titrare. Se dizolvă prin agitare, în 50 ml acid acetic glacial.

**Tabela 1**

DETERMINAREA CANTITATIVĂ A ADRENOCROMSEMICARBAZONEI, SUBSTANŢĂ

| Nr. crt. | Cantitatea luată în lucru, g | Cantitatea găsită, %g | Eroare faţă de medie | |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,1946 | 99,73 | −0,10 | M = 99,83% |
| 2 | 0,2056 | 99,82 | −0,01 | S = ±0,02 |
| 3 | 0,2110 | 99,79 | −0,04 | S = ±0,06 |
| 4 | 0,2012 | 99,85 | +0,02 | α = 0,95 |
| 5 | 0,1965 | 99,80 | −0,03 | $t_\chi$ = 2,26 |
| 6 | 0,1922 | 99,90 | +0,07 | A = 99,83 ± 0,05 |
| 7 | 0,2012 | 99,90 | +0,07 | |
| 8 | 0,1897 | 99,81 | −0,02 | |
| 9 | 0,1860 | 99,93 | +0,10 | |
| 10 | 0,2096 | 99,76 | −0,07 | |

Se adaugă 10 picături indicator (soluţie 0,1% de clorură de hexametil-*p*-rozanilină în acid acetic glacial) şi se titrează cu soluţie 0,1 N de acid percloric (în dioxan sau acid acetic) de la roşu brun la verde.

În paralel se efectuează şi o probă-martor făcîndu-se corecţiile necesare. 1 ml soluţie 0,1 N de acid percloric corespunde la 0,02362 g adrenostazin, în raport cu substanţă uscată. Rezultatele obţinute sînt cuprinse în tabela 1.

Metoda elaborată este specifică, rapidă şi uşor aplicabilă, reproducîndu-se cu rezultatele 99,83 ± 0,05%.


1. Masahham Yamgishi, Saburo Inone, Takeda Kenkysho – Makato Yokoo – Nempo **15**, 1956, p. 1–4.
2. Sterescu M. şi Popa, M. Revista de chimie, vol. **11**, 1960, p. 489.
3. Cerreia, Alves (Portugalia), Anais Fac. Farm. Porto **14**, 1954, p. 53–60. C.A. 49, 1955, 11240 e
4. Roland Fischer, Naturwissenschaften **44**, 1957, 443–444. C.A. 52, 1958, 14090 a.
5. Heacock R. A., Nerenberg E., Can. J. Chem. **36**, 1958, p. 853–857. C.A. 52, 1598, 1428/i
6. George L. Ellman Nature – **181**, nr. 4 611, 1958, p. 768–769.


# RECENZII

G. ARDITTI: **Tehnologie chimică industrială**, Paris, Editura Eyrolles, 1968 p.

Lucrarea recenzată cuprinde două părţi distincte: procese unitare de transfer de masă care decurg fără introducere de căldură din afară şi modurile de transmitere a căldurii. Aceste procese ocupă un loc însemnat în instalaţiile chimice şi petrochimice şi tratarea lor într-o lucrare de tehnologie chimică industrială este pe deplin justificată.

Domeniul este deosebit de vast şi problemele întîlnite sînt complexe, atît din punct de vedere al alegerii procedeelor cît şi din punct de vedere al tipurilor de aparate utilizate şi al asigurării economicităţii funcţionării lor.

Primul capitol al părţii I, prezintă în mod succint noţiunile de bază în ceea ce priveşte transferul de masă şi modurile în care au loc, – prin difuziune moleculară şi turbulentă, – esenţa teoriei celor două filme – cea mai cunoscută teorie care explică mecanismul acestor procese, precum şi definiţiile coeficienţilor totali şi parţiali de transfer de masă.

Capitolul se încheie cu expunerea relaţiilor matematice de bază pentru trasarea liniilor de operaţii şi echilibru şi utilizarea lor la determinarea numărului de trepte de echilibru teoretice pentru aparate în contracurent, a numărului de unităţi de transfer de masă şi a înălţimii lor echivalente de coloană cu umplutură.

Capitolul doi prezintă extracţia în variantele solid–lichid şi lichid–lichid pentru care se clasifică metodele de lucru şi modurile de reprezentare grafică a sistemelor ternare.

Capitolele trei şi patru reiau mai detaliat aceleaşi procese acordînd o mai mare atenţie prezentării aparaturii: percolatoare în pat fix şi mobil, difuzoare, extractoare cu benzi, cu şnek şi cu agitare, pentru extracţia solid – lichid şi utilaje cu trepte de contactare separate sau de tip coloană cu talere, cu umplutură cu agitatoare rotative şi cu pulsaţii, pentru extracţie lichid – lichid. Totodată se tratează mai pe larg metodele de calcul grafice.

În capitolul cinci, rezervat absorbţiei gazelor sînt incluse: aplicarea teoriei filmului dublu, stabilirea coeficienţilor de transfer, stabilirea relaţiilor de echilibru şi de bilanţ de materiale şi prezentarea metodelor de lucru. Se descriu principalele aparate de tip clasic şi modern cum sînt spălătoarele de gaze, coloanele cu umpluturi diverse, cu talere cu şi fără preaplin, cu pulverizare şi cu film descendent.

Capitolul şase cuprinde principalele aspecte teoretice ale adsorbţiei, metodele de lucru şi aparatura utilizată, inclusiv hipersorberul.

Se menţionează că lucrarea nu şi-a propus drept scop prezentarea în detaliu a metodelor de calcul cu exemple practice legate de exploatare sau dimensionare şi mici detalii privind descrierea comparativă a utilajelor cu performanţele, domeniile de aplicaţie şi consideraţiuni de ordin economic.

Partea a II-a a cărţii include capitolul şapte, în care sînt arătate modurile de transfer a căldurii, prin conductibilitate, convecţie şi radiaţie sub aspecte teoretice. După prezentarea acestor noţiuni de bază se trece la tratarea transferului de căldură prin conducţie, prin pereţi plani şi circulari, la stabilirea coeficienţilor parţiali şi totali de transfer prin conductibilitate – pentru care relaţiile de calcul importante sînt date mai în detaliu – şi la legile şi specificul transmiterii căldurii prin radiaţie.

De asemenea, se prezintă pe scurt caracteristicile transferului de căldură de la un perete la fluid, prin convecţie + radiaţie, precum şi între două fluide separate de un perete şi între două suprafeţe despărţite de un gaz.

Lucrarea publicată face parte dintr-o serie de 12 volume care se adresează elevilor şi studenţilor şcolilor şi institutelor tehnologice, precum şi inginerilor din exploatarea unităţilor industriei chimice.

Materialul este prezentat în formă clară, uşor de asimilat şi bine sistematizat, astfel încît corespunde scopului didactic propus.

Se citează o bibliografie care cuprinde lucrările de bază de inginerie chimică, apărute în domeniul transferului de masă şi de căldură, pînă în prezent.

N. M. Javoronkov*

# CERCETAREA ȘI ELABORAREA PROCESELOR INTENSIVE DE RECTIFICARE

Majoritatea proceselor industriale din industria chimică și petrochimică constau din trei faze principale: faza de pregătire a materiei prime, faza de transformare chimică și faza de separare a substanțelor obținute, cu scopul extragerii produselor finite.

În realizarea fazelor unu și trei, un rol esențial îl au procesele de rectificare.

După datele existente, investițiile alocate pentru aparatura de rectificare în industria chimică și petrochimică reprezintă aproximativ 20% din totalul investițiilor destinate utilajelor. În legătură cu dezvoltarea viitoare a acestor domenii ale industriei, cresc fără întrerupere capacitățile agregatelor individuale și se măresc corespunzător gabaritele aparatelor pentru transfer de masă.

Astfel, în industria petrochimică, coloana de rectificare de tipul AVT-6, cu capacitatea de 6 000 000 t/an țiței, are diametrul de 12 m și înălțimea aproximativ de 100 m. Dimensiuni foarte mari au coloanele de rectificare folosite în producția monomerilor pentru sinteza cauciucului, materialelor plastice și fibrelor chimice, precum și cele folosite în procesele de obținere a izotopilor hidrogenului.

În U.R.S.S., ca și în celelalte țări, cercetătorii lucrează mult în problema intensificării proceselor de transfer de masă în vederea micșorării volumului aparatelor. În prezenta lucrare sînt arătate unele rezultate ale cercetărilor efectuate în U.R.S.S. în direcția intensificării procesului de rectificare.

Productivitatea unității de volum a aparatului poate fi caracterizată prin raportul

$$\frac{W^*}{h_{og}},$$

unde:

$W^*$ este viteza limită a vaporilor (gazului) la care aparatul mai poate lucra; de obicei, această viteză se ia aproximativ 85% din viteza la care începe înecarea aparatului. Cu cît este mai mare $W^*$, cu atît este mai mare productivitatea coloanei;

$h_{og}$ — înălțimea unității de transfer, calculată pentru faza gazoasă. Cu cît e mai mic $h_{og}$, cu atît e mai mare productivitatea aparatului pe unitatea de volum și raportul $\frac{W^*}{h_{og}}$.

Mărimea $W^*$ depinde de densitatea vaporilor și lichidului amestecului de separat și de construcția talerelor și umpluturii. Totuși, pentru amestecurile cu greutate moleculară medie de aproximativ 100, mărimea $W^*$ calculată pentru secțiunea coloanei goale se află în limitele de 0,8—1,2 m/s. În aceleași condiții, mărimea $h_{og}$ este aproximativ egală cu 0,7—1 m și din această cauză se poate considera, cu o anumită aproximație, că mărimea $\frac{W^*}{h_{og}}$ în aparatele industriale actuale are valoarea aproximativ 1.

În cele ce urmează, pentru simplificare raportul $\frac{W^*}{h_{og}}$, se înlocuiește prin expresia *separarea produsului.*

În principiu, ridicarea mărimii *separării produsului* poate fi realizată atît prin mărirea lui $W^*$, cît și prin reducerea mărimii $h_{og}$. Încă de acum 15 ani, profesorul V. V. Kafarov, membru corespondent al Academiei de științe a U.R.S.S. [1] a propus realizarea procesului de transfer de masă în coloane cu umplutură înecată cu așa-numitul regim de emulsie. Dacă în coloanele obișnuite cu umplutură, lichidul curge sub forma unui film pe elementele umpluturii și gazul trece pe lîngă aceste elemente, în coloana cu umplutură înecată, gazul barbotează prin stratul de lichid. În acest proces, viteza limită a gazului poate fi mărită numai cu 15—20%, dar prin aceasta scade simțitor înălțimea unui taler teoretic.

În cele ce urmează sînt prezentate ecuațiile cu ajutorul cărora se pot calcula mărimile $h_{og}$ și $W^*$ pentru coloanele cu umplutură înecată [2, 3]:

$$h_{og} = (5{,}6 + 8{,}5\, d_e)\left(\frac{W}{W^*}\right)^{-0{,}83} Pr_g \qquad (1)$$

la

$$W = W^* \text{ și } Pr_g \approx 1;\ h_{og} = 5{,}6 + 8{,}5\, d_e$$

$$\log\left[\frac{W^* a}{F_c^3 \cdot g} \cdot \frac{\gamma_v}{\gamma_l} \cdot \left(\frac{\mu_l}{\mu_a}\right)^{0{,}16}\right] = -0{,}125 - 1{,}75\left(\frac{L}{G}\right)^{1/4}\left(\frac{\gamma_v}{\gamma_l}\right)^{1/8} \qquad (2)$$

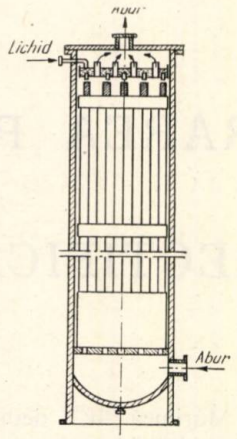
în care:

$d_e$ reprezintă diametrul echivalent al umpluturii. Pentru inelele Raschig este aproximativ egal cu jumătatea diametrului inelului;

$W$ — viteza gazului;

* Institutul de Chimie Generală și Anorganică „N. S. Kurnakov" al Academiei de Științe a U.R.S.S., Moscova.

Fig. 1. Schema construcției coloanei cu umplutură din tole asamblate.



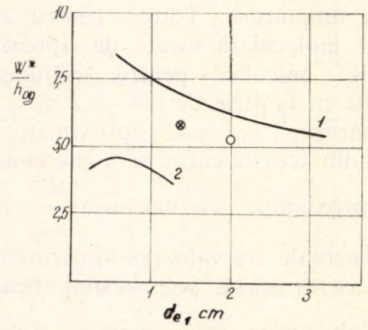




Fig. 2. Dependența mărimii *separării produsului* de tipul de umplutură:

*1* — coloanele de emulsie sisteme benzen — tetraclorură de carbon; *2* — coloanele cu umplutură din tole asamblate sisteme benzen — heptan și $H_2O-D_2O$.

$Pr_g$ — numărul lui Prandtl pentru faza gazoasă;

$a$ — suprafața umpluturii raportată la unitatea volumului acesteia;

$F_c$ — secțiunea liberă a umpluturii;

$L$ — debitul gravimetric al lichidului;

$G$ — debitul gravimetric al vaporilor;

$\gamma_v$ și $\gamma_l$ — densitatea vaporilor și a lichidului;

$\mu_l$ și $\mu_a$ — viscozitatea lichidului și a apei.

În figura 1 este prezentată schematic o coloană cu așa-numita umplutură din tole de tablă asamblate sau umplutură în plan paralel, realizată de autor încă din anul 1947 [4, 5]. În această coloană lichidul curge sub forma unui film subțire pe suprafețele tolelor verticale și gazul trece prin spațiul dintre tole.

Datorită faptului că umplutura ocupă un volum neînsemnat și formează o serie de canale verticale, înecarea într-o coloană de o asemenea construcție are loc numai la viteze foarte mari ale fluidului. Pentru calculul mărimilor $W^*$ și $h_{og}$ pot fi folosite formulele obținute de noi pe baza cercetărilor asupra hidrodinamicii și absorbției gazelor ușor și greu solubile [5—7]:

$$N'u_g = \frac{\beta_y \cdot d_e}{D_g} = 0{,}0013 \left(\frac{a}{10}\right)^{0,45} Re_{og}^{1,19}\, Pr_g^{0,5} \quad (3)$$

$$Nu_l = \frac{\beta_x \delta}{D_l} = 0{,}011\, Re_l\, Pr_l^{0,5} \quad (4)$$

$$\log\left(\frac{W^*}{d_e \cdot g}\,\frac{\gamma_g}{\gamma_l}\,\mu_l^{0,16}\right) = -1{,}75\left(\frac{L}{G}\right)^{1/4}\left(\frac{\gamma_g}{\gamma_l}\right)^{1/8} \quad (5)$$

$\beta_x$ și $\beta_y$ sînt așa-numiții coeficienți parțiali de transfer de masă, care sînt proporționali cu mărimile *separării produsului* pe unitatea de suprafață de contact a fazelor. Pe baza acestor ecuații și a ecuației pentru coloana cu umplutură înecată sînt prezentate în figura 2, mărimile de calcul pentru *separarea produsului* în funcție de $d_e$ al umpluturii.

În figura 2 linia inferioară reprezintă datele calculate pentru coloanele cu umplutură înecată.

După cum rezultă din aceste date, coloanele cu umplutură din inelele Raschig lucrînd în regim de emulsie au valoarea *separării produsului*, deci productivitatea pe unitatea de volum aproape de 4,5 ori mai ridicată decît coloanele de transfer de masă folosite în prezent. Cu toate acestea nu se aplică industrial dintr-o serie de motive.

Deoarece aceste date au fost obținute în coloane de laborator cu diametrul pînă la 150 mm este necesar ca în viitor să fie verificate pe coloane de dimensiuni industriale. Linia superioară reprezintă linia calculată pentru coloanele cu umplutură din tole de tablă asamblate.

Cercul cu cruce din figura 2 reprezintă rezultatul obținut la GHIAP de către V. M. Olevskii în urma cercetărilor efectuate pe coloane cu umplutură din tole asamblate pentru distilarea ciclohexanului [8]; cercul simplu prezintă datele obținute de autori prin încercarea unei coloane cu diametrul de 500 mm și înălțimea 17 m în procesul de rectificare a apei [7]. În aceste experiențe, ca urmare a capacității insuficiente de evaporare a blazei, viteza vaporilor a fost mult sub viteza limită $W^*$. Totuși, datele experimentale obținute prin încercarea coloanelor cu umplutură din tole asamblate arată un avantaj deosebit al acestora în comparație cu coloanele cu umplutură obișnuită sau cu talere.

După cum rezultă din figura 2 pentru separarea produsului la aceste coloane s-a obținut valoarea șase.

În prezent, coloanele cu umplutură din tole asamblate se introduc în industrie de către GHIAP [9].

Astfel, pentru distilarea ciclohexanului în procesul producerii caprolactamei a fost construită o coloană cu diametrul de 2 m, care a fost — după productivitatea sa — echivalentă cu două coloane cu talere cu clopote, avînd fiecare diametrul de cîte 3 m. Înălțimea coloanelor a fost aceeași. În acest caz productivitatea coloanei pe unitatea de volum de aparat a fost de 4,5 ori mai mare decît a coloanei cu talere.

La una dintre uzine umplutura din inele Raschig, dintr-un scruber cu diametrul de 850 mm, care servea pentru absorbția oxidului de carbon cu soluție cupro-amoniacală la presiunea de 120 at a fost înlocuită cu umplutură din tole asamblate. Prin aceasta, productivitatea coloanei s-a mărit de 2,5 ori îmbunătățindu-se simțitor folosirea soluției recirculate.

În acest mod, rezultatele funcționării coloanelor industriale cu umplutură din tole asamblate confirmă datele calculate după mărimile $W^*/h_{og}$, prezentate în această lucrare.

Productivitatea coloanelor de transfer de masă poate fi ridicată și mai mult, dacă în zona de contact se realizează interacțiunea fazelor nu în regim de contracurent sau curent transversal, cum se reali-

zează în prezent, ci în regimul de curgere al fazelor în curent paralel.

În figura 3 sînt prezentate principalele tipuri de curgere bifazică în regimul de curent paralel în țevi verticale. La viteza mică a gazului se observă regimul de curgere cu bule, care prin mărirea vitezei gazului trece la regimul cu bușoane, formîndu-se bule mari de gaz, care ocupă toată secțiunea țevii.

Prin mărirea în continuare a vitezei gazului se formează așa-numitul regim de curgere inelar, sau pelicular, cînd lichidul se deplasează sub acțiunea gazului în sus, sub forma unei pelicule subțiri.

Suprafața lichidului se prezintă în această situație ondulată, caracterul formării undelor, adică lungimea și amplitudinea undei schimbîndu-se în funcție de raportul dintre cantitățile de gaz și lichid și vitezele lor.

Prin mărirea în continuare a vitezei gazului din marginea undelor se desprind unele picături, iar la viteze și mai mari ale gazului se desprinde de pe pereții coloanei tot lichidul, ducînd la apariția regimului în emulsie.

Regimul de curgere în film poate avea loc, în general, la valori pentru raportul debitelor obișnuite în aparatele de transfer de masă și mai ales în coloanele de rectificare.

La IONH și la Institutul pentru construcția de mașini* chimice din Moscova au fost efectuate cercetări teoretice și experimentale privind hidrodinamica și transferul de masă la curgerea în film ascendent în conducte și canale dreptunghiulare [10, 11, 12].

În final au fost obținute ecuațiile teoretice pentru calculul căderii de presiune, grosimii filmului de lichid și vitezei transferului de masă.

În continuare se prezintă unele ecuații, obținute ca rezultat al acestor cercetări.

Ecuația (6) pentru căderea presiunii s-a obținut [10] ca rezultat al integrării ecuației lui Navier-Stokes:

$$\Delta P_{0r} = \frac{8l}{3d}(\gamma - \psi)\, y_0 + \frac{8l}{3dl_k}\rho\bar{u}^2 + \frac{8l}{d}\frac{\mu q}{y_0^2} \qquad (6)$$

în care:

$d$ este diametrul țevii;
$l$ — lungimea țevii;
$\gamma$ — greutatea specifică a lichidului;
$\frac{\Delta P}{l} = \varphi$ — gradientul de presiune;
$\rho$ — densitatea lichidului;
$q$ — densitatea de stropire;
$\bar{u}$ — viteza medie a lichidului;
$\mu$ — viscozitatea lichidului;
$l_k$ — mărime empirică.

Ecuația (7) permite să se calculeze grosimea medie a filmului de lichid:

$$y_0 = \sqrt{-\frac{8l\mu q}{\Delta P_{cyx} d}} \qquad (7)$$

Ecuația $$\frac{\Delta P_{0r}}{\Delta P_{min}} = \pm \frac{\omega^2}{\sqrt[3]{3\omega^2 - 2}} \qquad (8)$$

* Institutul pentru construcția utilajului chimic.

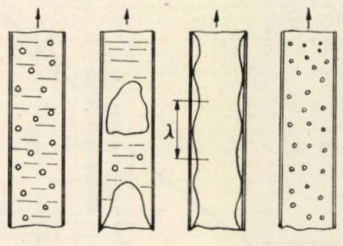



Fig. 3. Principalele tipuri de curgere bifazică în regim de curent paralel în conducte verticale.
*1* — regim cu bile; *2* — regim cu bușoane; *3* — regim inelar; *4* — regim în emulsie.

este o altă ecuație pentru calculul căderii de presiune [11].

$$\beta_x = 3\sqrt{\frac{\overline{Dj\bar{u}}}{2\pi\lambda}\left[1 + \frac{5}{4}(y_0\, an)^2\right]}\exp(1{,}5 - 0{,}7\ln a) \qquad (9)$$

Ecuația (9), obținută în urma integrării ecuației diferențiale a difuziunii pentru mișcarea ondulatorie [12] dă posibilitatea să se calculeze viteza transferului de masă în filmul lichid, iar ecuația:

$$\beta_y = \frac{f}{2} W \mathrm{Pr}_g^{-\frac{2}{3}}, \qquad (10)$$

obținută în baza analogiei dintre transportul cantității de mișcare și transportul de masă dă posibilitatea să se calculeze viteza transferului de masă în faza gazoasă.

Cu toate că ecuațiile teoretice dau o serie de informații asupra mecanismului procesului, pentru folosirea acestor ecuații este necesară cunoașterea cîtorva mărimi și anume: lungimea și amplitudinea undei, coeficientul de frecare etc., care trebuie determinate experimental. De aceea, pe lîngă aceste ecuații, au fost obținute pe baza cercetărilor experimentale ecuații empirice [13] care permit, cu un grad suficient de precizie, să se calculeze înălțimea unității de transfer.

$$h_g = 29{,}0 \cdot d\,\mathrm{Pr}_g^{0,4} \qquad (11)$$

$$h_l = 0{,}53\, d \cdot \left(\frac{l}{d}\right)^{0,75} \mathrm{Pr}_l^{0,25} \qquad (12)$$

$$h_{0g} = 29{,}0\, d\, Pr_g^{0,4} + 0{,}53\ \mathrm{m}\frac{G}{L} d\left(\frac{l}{d}\right)^{0,75} \mathrm{Pr}_l^{0,25} \qquad (13)$$

$$\frac{\frac{h_{cg}}{d} - 29{,}0\,\mathrm{Pr}_g^{0,4}}{\left(\frac{l}{d}\right)^{0,75}\mathrm{Pr}_l^{0,25}} = 0{,}53\ \mathrm{m}\frac{G}{L}. \qquad (14)$$

Ecuația (13) permite să se calculeze în special înălțimea unității de transfer în funcție de dimensiunile geometrice ale conductei, de vitezele debitelor și de proprietățile amestecului de separat.

În figura 4 sînt prezentate datele de calcul [14] pentru raportul *separarea produsului* în funcție de numărul lui Reynolds pentru faza de vapori, la recti-

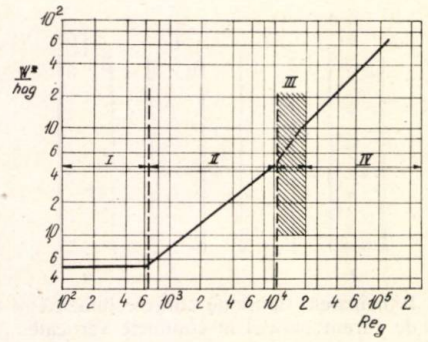



Fig. 4. Dependența mărimii separării produsului ($W^*/h_{og}$) de $Re_g$:

*I* — contracurent, regim laminar; *II* — contracurent, regim turbulent; *III* — contracurent, regim nestabil; IV — curent paralel ascendent.

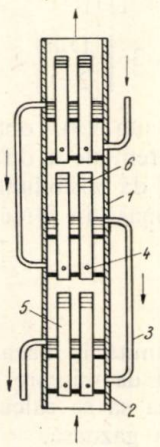



Fig. 5. Schema unei coloane cu mai multe trepte de contact cu regim în curent paralel ascendent:

*1* — corpul coloanei; *2* — grătar tubular inferior; *3* — grătar tubular superior; *4* — orificiu de intrare a lichidului; *5* — țeavă; *6* — șicane.

ficarea amestecului benzen-*n*-heptan, într-o conductă cu diametrul de 10 mm și lungimea de 0,5 m la diferite regimuri: laminar — în contracurent (I), turbulent — în contracurent (II) și în regimul ascendent în curent paralel (IV).

Cifra (III) indică zona înecării — zona instabilității de lucru a coloanei. Din această figură rezultă că în cazul curgerii în curent paralel se poate realiza o productivitate destul de ridicată pe unitatea de volum a conductei superioară cu un ordin de mărime în comparație cu regimul în contracurent.

În figura 5 este prezentată schema coloanei multitubulare cu mai multe trepte, realizată de IONH [15] și verificată pe amestecul alcool etilic-apă. Fiecare secție a acestei coloane are două grătare cu țevi. La partea inferioară a fiecărei țevi au fost perforate orificii pentru trecerea lichidului, și la partea superioară sînt separatoare de picături pentru îndepărtarea lichidului din vapori.

Vaporii din blazul coloanei trec consecutiv prin interiorul țevilor tuturor secțiilor îndreptîndu-se către condensator; condensatul trece inițial în spațiul dintre grătarele cu țevi ale secției superioare, apoi prin orificii, în interiorul țevilor. În continuare, sub acțiunea vaporilor, lichidul se ridică sub forma unui film pe pereții interiori ai țevilor și trece prin deschizăturile separatoarelor de picături la grătarul superior cu țevi. De aici lichidul intră în secția a doua ș.a.m.d.

În acest mod, global pe întreaga coloană se realizează contracurentul, deși în fiecare secție interacțiunea fazelor se realizează în curent paralel. Trebuie remarcat că viteza vaporilor în acest tip de coloană nu poate fi mărită nelimitat. Viteza limită în țevile coloanei se atinge atunci cînd căderea de presiune în țeavă devine egală cu produsul dintre lungimea țevii și greutatea specifică a lichidului. Dacă, însă, căderea de presiune va fi mai mare decît această mărime, atunci gazul va trece prin țevile laterale avînd loc înecarea coloanei.

Viteza limită a vaporilor în țevile coloanei poate fi calculată, cu aproximație, cu următoarele ecuații:

$$\Delta P_{0p} = 2f\frac{\gamma_g W^{*2}}{g}\cdot\frac{l}{d}, \qquad (15)$$

$$L = G,\ f = 0{,}0175 \qquad (16)$$

$$\Delta P_{0p} \cong i\cdot\gamma_l \qquad (17)$$

$$W^* = 5{,}3\sqrt{\frac{g_d\gamma_l}{\gamma_g}} \qquad (18)$$

În figura 6 datele calculate pentru *separarea produsului* pe baza ecuațiilor (15) și (18) sînt reprezentate prin linii, iar datele experimentale prin puncte.

Rezultatele reprezentate cu un cerc alb au fost obținute la IONH prin rectificarea unui amestec de alcool și apă într-o coloană multitubulară cu mai multe trepte [15], iar cu un cerc negru — cele obținute într-o coloană cu mai multe trepte cu canale dreptunghiulare [16]. În ambele cazuri, nu au fost atinse vitezele limită din cauza insuficienței capacității de evaporare, totuși chiar în aceste condiții au fost obținute productivități foarte ridicate pe unitatea de volum a canalelor, egale cu 100, respectiv 110.

Trebuie totuși remarcat că la o coloană cu mai multe trepte trebuie să ne intereseze nu atît viteza vaporilor sau gazului în țevi ci viteza vaporilor calculată pentru întreaga secțiune a coloanei, deoarece aceasta este luată de obicei în considerare în cazul aparatelor de transfer de masă. În coloana tubulară secțiunea interioară a țevilor poate reprezenta pînă la 35—40% din secțiunea întregii coloane, iar în coloana cu canale dreptunghiulare pînă la 60—70%.

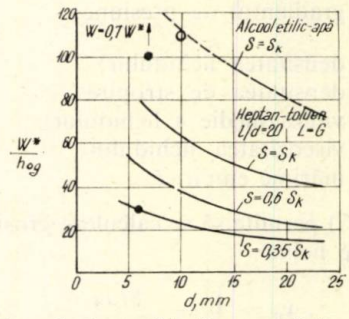



Fig. 6. Dependența mărimii *separării produselor* ($W^*/h_{og}$) de diametrul echivalent al canalelor coloanei de rectificare care lucrează în regimul de curent paralel ascendent: – – – – — sistemul alcool-apă; ——— sistemul heptan — toluen.

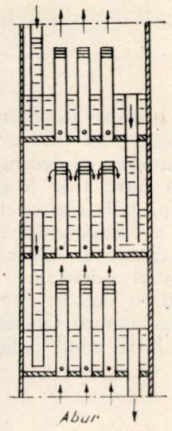



Fig. 7. Schema construcției coloanei de rectificare în film cu interacțiunea fazelor în curent paralel și recircularea lichidului pe talere.

În acest caz, productivitatea pe unitatea de volum pentru coloanele tubulare este reprezentată de linia inferioară, iar pentru coloanele cu canale dreptunghiulare de cea de a doua linie de jos.

Punctul de pe linia inferioară reprezintă rezultatul obținut recent în laborator de către P. A. Semenov (Institutul pentru construcția de mașini chimice) cu o coloană tubulară cu 5 trepte, la rectificarea amestecului heptan-toluen [17]. La diametrul țevilor de 6 mm s-a obținut o productivitate pe unitatea de volum a coloanei egală cu 30, ceea ce corespunde bine curbei calculate.

Ținînd seama că în condițiile industriale se pare că este mai rațională folosirea țevilor sau canalelor dreptunghiulare cu diametrul echivalent de ordinul a 10—15 mm, este de așteptat că productivitatea pe unitatea de volum pentru coloanele de transfer de masă cu interacțiunea fazelor în curent paralel, în zona de contact, va fi de 20—30 de ori mai ridicată decît pentru coloanele de transfer de masă folosite în prezent.

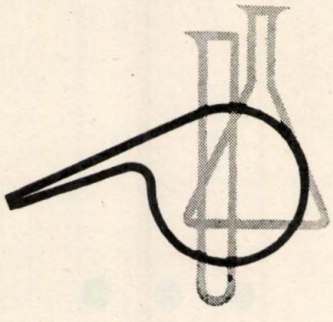
Un interes deosebit prezintă construcția coloanelor, care lucrează în condițiile curgerii în curent paralel a fazelor cu recircularea lichidului pe talere (fig. 7). În comparație cu construcția descrisă anterior, ultima este mai simplă, deoarece are în fiecare treaptă numai cîte un grătar cu țevi. Încercarea unei astfel de coloane a arătat [18] că eficacitatea separării în fiecare treaptă crește cu creșterea gradului de circulație al lichidului pe taler și la valori ale acestuia mai mari de trei devine comparabilă cu eficacitatea coloanelor fără circulație de lichid.

Trebuie totuși remarcat, că aparatele rapide la care interacțiunea fazelor se petrece în regim de curent paralel au și unele inconveniente. Principalul inconvenient îl constituie căderea mare de presiune pentru o treaptă teoretică de separare și din această cauză nu este rațional să se folosească asemenea aparate, de exemplu, la rectificarea sub vid. În acest caz, folosirea coloanelor cu umplutură din tole asamblate poate fi preferată, deoarece la acestea căderea de presiune pe o treaptă teoretică de separare este minimă.

Din această cauză toate tipurile de aparate rapide noi descrise au în întregime dreptul la o existență de sine stătătoare și constituie indiscutabil un pas înainte în comparație cu aparatele de transfer de masă folosite industrial, în prezent.

**Bibliografie**


1. Kafarov, V. V. Îndreptar pentru procese și aparate în tehnologia chimică, Moscova, Goshimizdat, 1953.
2. Kafarov, V. V. Bazele transferului de masă, Moscova, Editura „Vissaia Skola" 1962.
3. Davîdov, S. L. Disertație de candidat, Moscova, Niopik, 1967.
4. Javoronkov, N. M. și Maliusov, V. A. În: Him. i him. tehn. nr. 1, 1958, p. 185.
5. Javoronkov, N. M. Maliusov, V. A. și Malafeev, N. A. În: Him. prom., nr. 8, 1951, p. 240.
6. Malinsov, V. A., Malafeev, N. A. și Javaronkov, N. M. În: Him. Prom., nr. 4, 1953 p. 110.
7. Maliusov, V. A., Javaronkov, N. M., Malafeev, N. A. și Romeikov, R. N. În: Him. prom., nr. 7, 1962, p. 515.
8. Kon, S. V., Olevskii, V. M., Kocerghin, N. A., Rucinskii, V. R. și Besmertnaia, V. I., În: Him. prom., nr. 10, 1965, p. 50.
9. *** Materialul seminarului referitor la rectificarea sub vacuum, Moscova, GHIAP, 1966.
10. Konobcev, B. I., Maliusov, V. A., Javoronkov, N. M. În: Him. Prom., nr. 3, 1957, p. 166.
11. Soloviev, A. V. Disertație de candidat. Institutul pentru construcția de mașini chimice, Moscova, 1964.
12. Halpanov, L. P., Șkodov, B. Ia., Maliusov, V. A., Javoronkov, N. M. În: Teor. ocn. him. tehn. nr. 1, 1967, p. 73.
13. Kuzmin, N. G. și Maliusov, V. A., În: Him. prom., nr. 5, 1964, p. 351.
14. Maliusov, V. A., Malafeev, N. A., Kuzmin, I. G. Javoronkov, N. M. În: Him. prom. nr. 6, 1964, p. 457.
15. Maliusov, V. A., Malafeev, N. A. și Javoronkov, N. M. În: Him. Prom. nr. 11, 1966, p. 56.
16. Malafeev, N. A. și Maliusov, V. A. În: Him. Prom., nr. 5, 1968, p. 379.
17. Lastovțev, M. A. și Semenov, P. A., Procese de transfer de masă în tehnologia chimică, Culegere de note bibliografice, nr. 2, „Himia", 1967, p. 51.
18. Malafeev, N. A. și Maliusov, V. A. În: Teor. osn. him. tehn., 2, nr. 2, 1968, p. 192.

# SCURTE COMUNICĂRI

T. Constantinescu şi Ştefania Enache: **Fenotiazina, reactiv de detectare în cromatografia pe strat subţire.** Un procedeu general, rapid şi sensibil pentru localizarea spoturilor

Una dintre modalităţile cele mai simple şi frecvent utilizate în cromatografia pe strat subţire pentru evidenţierea spoturilor (în cazul substanţelor organice) este menţinerea cromatoplăcii în vapori de halogeni (de obicei iod) [1]. Această tehnică generală prezintă însă dezavantajul că nu oferă spoturi colorate stabile în timp, deoarece, în majoritatea cazurilor, detectarea cu halogen are la bază preferenţial o absorbţie fizică a acestuia pe suprafaţa spotului. Se menţionează că în literatura de specialitate se citează lucrări care abordează, în general, această temă sau în detaliu în diferite tehnici privind separarea şi detectarea unor produse [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10]. Se menţionează, de asemenea, un procedeu de stabilizare a spoturilor astfel detectate, prin pulverizarea ulterioară cu amidon [1]. Din experimentările efectuate a reieşit însă că nici această modalitate nu este avantajoasă, deoarece nu se obţin cromatoplăci „curate", care să poată fi apoi fotografiate sau păstrate pentru documentare, după pulverizare cu Néo-Nèatan® [11].

În alte lucrări (în curs de publicare), autorii s-au ocupat de puritatea fenotiazinei (F.T.A.) şi de unele aspecte privind reacţiile de oxidare a acesteia. Cu această ocazie, s-a constatat că F.T.A. poate fi detectată simplu cu vapori de iod (sensibilitate aproximativ 5$\mu$ g) rezultînd spoturi colorate ireversibil. Coloraţia se datoreşte unei reacţii cu halogenul, în urma căreia apari o combinaţie de tipul „per-iodură" [12, 13, 15] (definită de unii autori „complex" [17] sau „compus cu transfer de sarcină" [18]), precum şi alte produse colorate (fenotiazonă, fenotiazină sulfoxid etc.), scoţîndu-se în evidenţă şi radicali liberi (prin R.E.S.). În general, reacţia de formare a perhalogenurii de F.T.A. a fost semnalată de multă vreme de Kehrmann [12, 13, 14, 15, 16], care a reuşit, trecînd prin stadiul de „perbromură", în prezenţa dimetilaminei, să obţină direct albastrul de metilen, plecînd de la difenilamină, sulf şi brom [12, 13, 15]. Acelaşi autor descrie posibilitatea obţinerii şi a unei „perioduri" de F.T.A. [13, 15], fapt experimentat şi presupus de autori şi în cazul F.T.A. şi al vaporilor de iod *. Aceste date prezentate sumar au sugerat posibilitatea utilizării F.T.A. ca „reactiv general" pentru detectarea spoturilor. Într-adevăr, prin pulverizarea ulterioară a cromatoplăcilor cu F.T.A. în etanol, după evidenţiere cu vapori de halogen, se obţin spoturi de culoare închisă. Culoarea spoturilor nu dispare, fiind rezistentă chiar şi la prelucrările ulterioare de detaşare a suportului şi la păstrarea cromatogramelor în original (după pulverizare cu Neo-Netan® [11]. În acelaşi timp, se constată că, în unele cazuri, tehnica de detectare amintită poate oferi un mijloc specific şi eficient de testare calitativă a unor substanţe organice, deoarece se pot obţine culori diferite ale spoturilor.

Astfel, unele cetoxime ciclice, experimentate de autori, se colorează în roşu-violet, prin formarea preferenţială a „fenotiazonei" (de culoare roşie) şi a altor compuşi, spre deosebire de cetonele de la care au provenit, care sînt verzi-violet, datorită formării „perioduri"; în cazul aminelor primare şi secundare, se obţin coloraţii intense (verzi sau albastre), prin formarea compuşilor de tipul „albastrul de metilen" (în lucrările viitoare se va reveni cu detalii şi alte exemple).

### Tehnica de lucru

În lucrările efectuate, ca reactiv s-a folosit F.T.A. (Franţa), cu p.t. = 182°C.

După developare, cromatoplăcile se usucă complet pînă la dispariţia mirosului solvenţilor amestecului de developare (mai cu seamă cînd acesta este alcalin). Se introduc apoi într-o atmosferă cu vapori de iod, menţinîndu-se pînă cînd spoturile sînt bine conturate şi evidenţiate. Se scot apoi cromatoplăcile la temperatura camerei, pentru a îndepărta urmele de iod de pe suport, astfel încît să nu rămînă colorate decît spoturile, după care se pulverizează cu o soluţie de F.T.A. în etanol (concentraţia soluţiei de pulverizat se prepară în funcţie de cantitatea de substanţă din spot şi de uşurinţa detectării cu iod, lucru ce se poate constata foarte uşor după mărimea spotului şi după intensitatea coloraţiei, respectiv în funcţie de timpul mai lung sau mai scurt în care spoturile apar colorate în contact cu vaporii de halogen şi dispar în absenţa lor; în lucrările efectuate, s-a utilizat o soluţie de F.T.A. în etanol, cu concentraţia aproximativă cuprinsă între 1 şi 5 g% (de la caz la caz). După pulverizare, cromatoplăcile se usucă la temperatura camerei (sau în unele cazuri în etuvă la 105°C). Spoturile astfel detectate la început au, în general, o culoare verde putînd trece apoi în alte coloraţii. Operaţia se poate repeta, acest lucru fiind indicat cîteodată.

### Concluzii

A fost pus la punct un procedeu general de detectare a substanţelor organice, separate prin cromatografie pe strat subţire, bazat pe proprietatea fenotiazinei de a da compuşi coloraţi cu iodul. Tehnica de lucru constă în detectarea prealabilă a spoturilor cu vapori de iod, urmată apoi de pulverizarea cromatoplăcii cu o soluţie de fenotiazină în etanol. În unele cazuri, această tehnică este şi specifică pentru recunoaşterea, în funcţie de culoarea spoturilor, a unor compuşi organici.

Culoarea spoturilor este stabilă, fiind rezistentă şi la operaţiile ulterioare pentru detaşarea suportului, în vederea păstrării cromatoplăcii în original.


1. Stahl, E. Dünnschicht Chromatogr. ein Laboratorium Schandbuch, Berlin, 1962.
2. Milborrow, B. V. În: J. Chromatogr. **19**, 1965, p. 194.
3. Matthews, J. S. Pereda, A. L. şi Aguilera, V. A. În: J. Cromatogr. **9**, 1962, p. 331.
4. Takács, M. În: J. Chromatogr., **14**, 1964, p. 564.
5. Brante, G. În: Nature, **163**, 1949, p. 651.
6. Dittrich, S. În: J. Chromatogr. **12**, 1963, p. 47.
7. Rose, N. J. şi Draga, R. S. În: J. Am. Chem. Soc., **81**, 1959, p. 6 138.
8. Yamada, H. şi Kojima, K. În: J. Am. Chem. Soc., **82**, 1960, p. 1 543.
9. Cowgill, R. W. În: Anal. Chem., **27**, 1955, p. 1 519.
10. Dittrich, S. În: J. Chromatogr. **31**, 1967, p. 628.
11. * * * Prospectul Firmei Merck pentru utilizarea produsului.
12. Neniţescu, C. D. Tratat de chimie organică, **II**, Ed. tehnică, Bucureşti, ed. IV, 1958, p. 516, 652, 737.
13. Kehrmann, F. În: Ber., **49**, 1916, p. 2 831.
14. Bayfield, R. F. În: Anal. Chim. Acta, **34**, nr. 2, 1966, p. 193.
15. Kehrmann, F. şi Diserens, J. În: Ber., **48**, 1915, p. 318.
16. Feigl, F. şi Haguenauer-Castro, D. În: Anal. Chem., **33**, 1961, p. 1 412.
17. Gutmann, F. şi Keyzer, H. În: J. Chem. Phys., **46**, nr. 5, 1967, p. 1 969.
18. Matsumaga, Y. În: Helv. Phys. Acta, **36**, 1963, p. 800.


* Cercetări cromatografice pe strat subţire în domeniul purităţii fenotiazinei (Nota I, II şi III); cu privire la puritatea fenotiazinei şi lucrări privind studiul reacţiei de oxidare a fenotiazinei. În: Revista farmacia nr. 3, 4, 1969.

C. Ceauşelu

# AUTOMATIZĂRI INDUSTRIALE CU INVESTIŢII REDUSE

Industria modernă este caracterizată prin existenţa unor instalaţii de mare capacitate, cu procese tehnologice complexe, avînd un nivel ridicat de automatizare.

Aceste caracteristici au ca urmare, printre altele, reducerea preţului de cost al produselor respective.

Din analiza dinamicii investiţiilor în automatizarea industriei chimice se observă că investiţia specifică, reprezentată prin costul automatizării, raportat la costul utilajelor şi al montajului, a crescut de la aproximativ 5,5%, cît era în anul 1960, la 10%, în anul 1965, estimîndu-se ca în anul 1970 să se ajungă la 13% [1]. Aceste cheltuieli cresc ca urmare a faptului că procesele tehnologice moderne nu pot fi conduse decît cu ajutorul unei aparaturi numeroase, capabile să măsoare în mod continuu, cu precizie ridicată, o gamă variată de parametri. Aparatajul modern are preţuri de cost ce oscilează de la cîteva sute de lei pentru un aparat la zeci de mii de lei şi uneori peste 100 mii lei, în această ultimă categorie intrînd analizoarele de gaz, analizoarele pentru calitatea apei, titrimetrele automate sau cromatografele.

Nu toate procesele au nevoie de o aparatură complicată şi cu o precizie ridicată, iar de multe ori, chiar în procesele complexe, există anumite utilaje şi parametri pentru care o supraveghere locală, cu aparate simple, este satisfăcătoare.

Prezentarea unor soluţii ieftine pentru măsurarea sau reglarea parametrilor ce intervin frecvent în practică permite specialiştilor din sectorul automatizărilor industriale să obţină rezultate bune cu cheltuieli minime.

**Temperatura**

Termometrele industriale cu mercur sau cu lichid, deşi simple şi foarte ieftine, sînt înlocuite cu termometre manometrice. Acestea au o serie de avantaje, ca: indicaţiile sînt marcate pe un cadran uşor de citit, clasa de precizie este de $\pm$ 0,5—1,5%, aparatul indicator poate fi plasat la o distanţă ce poate ajunge la 30—40 m de locul de măsurare, compensarea măsurării se face în funcţie de influenţa mediului exterior, bulbul manometric poate avea lungimi diferite, ce pot ajunge la 1,5 m, şi forme diferite (tijă dreaptă, cot, lamelă pentru suprafeţe etc.), pot fi echipate cu contacte electrice de semnalizare sau cu transmitere rezistivă la distanţă, se execută într-un mod corespunzător pentru medii cu pericol de explozie (Ex) şi pot fi confecţionate din materiale rezistente la acţiunea corosivă a diferitelor medii. Domeniul de măsură este destul de mare, de la —40 la +600°C, iar preţul de cost oscilează în jurul a 400—500 lei pentru un aparat la care lungimea capilarei este de 2—3 m. Pentru construcţii speciale, cu lungimi mari de capilară şi cu compensarea în funcţie de influenţa mediului exterior, preţul de cost poate ajunge la aproximativ 1 500 lei.

Aparate cu mult mai ieftine şi mai simple sînt cele echipate cu bimetale dispuse lamelar sau în tije, domeniul de măsură fiind cuprins între —25 la 1 000°C. Un aparat simplu, cu bimetal lamelar, care se poate monta uşor pe orice conductă este cel redat în figura 1. Un astfel de aparat fabricat de firma Jumo, costă aproximativ 70 lei [2].

Termostatele cu bimetal sînt aparate simple, robuste şi au posibilitatea de a fixa poziţia contactului într-un domeniu destul de mare din intervalul de măsurare. În figura 2 este arătat un astfel de termostat.

Termostatul are o tijă *1*, cu coeficient mic de dilatare, introdusă în tubul *2*, confecţionat dintr-un metal cu coeficient mare de dilatare; sistemul acţionează braţul care atacă microcontactul *3*. Valoarea prescrisă este modificată prin intermediul şurubului *5*, care deplasează punctul de reazem al braţului *6*. Precizia este de $\pm$ 0,5°C, iar termostatul poate fi prevăzut, în locul microcontactului electric *3*, cu un circuit basculant pneumatic. Costul unui termostat electric poate varia în jurul valorii de 1 500 lei,

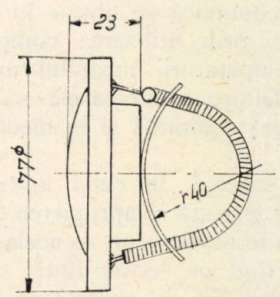



Fig. 1. Termometru indicator, cu bimetal lamelar.

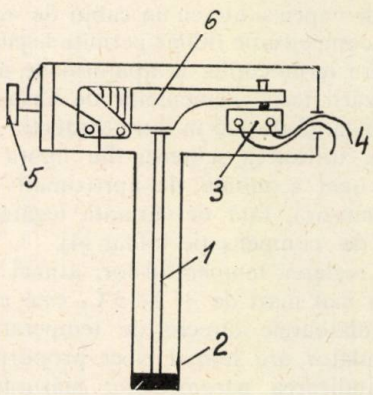



Fig. 2. Termostat cu bimetal:
*1* — tije cu coeficient mic de dilatare; *2* — tub cu coeficient mare de dilatare; *3* — microcontact; *4* — conductori; *5* — şurub pentru fixarea valorii prescrise; *6* — pîrghie de acţionare.

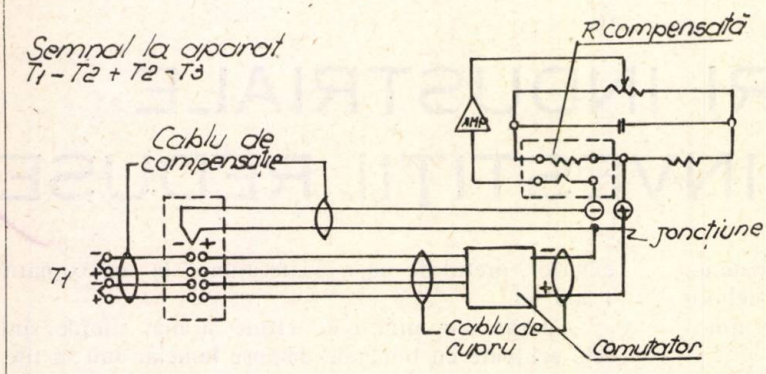



Fig. 3. Schema compensării prin termoelement plasat în cutia de joncțiune din cîmp.

utilizarea lui fiind foarte răspîndită în toate instalațiile ce au nevoie de un reglaj bipoziţional sau de semnalizare a unei valori limită a temperaturii [3].

În situaţia în care este necesar să se transmită măsurătorile la distanţă, cele mai economice soluţii se obţin utilizînd ca traductoare termocupluri sau termorezistenţe cuplate cu milivoltmetre sau logometre, prin intermediul comutatoarelor pentru 6, 12 sau 24 de puncte. Există numeroase construcţii la care în acelaşi bloc sînt incluse atît aparatul de măsură, cît şi sistemul de comutare. O soluţie simplă şi economică este realizată prin utilizarea unui sistem de comutare cu selector şi disc telefonic ce permite conectarea pînă la 100 de puncte la acelaşi aparat indicator. Pentru un sistem de măsurare cu termocuplu şi comutator pentru 24 de puncte revin între 700 şi 1 200 lei/punct de măsură, iar pentru termorezistenţe, comutator şi logometru, valoarea este de aproximativ 700 lei/punct. La aceste valori se mai adaugă costul cablurilor, în funcţie de tip şi de lungime.

O soluţie economică se obţine în cazul folosirii termocuplurilor, prin utilizarea compensării locale a influenţei temperaturii mediului exterior asupra lipiturii reci. Dintre numeroasele soluţii, cea mai simplă care oferă siguranţă şi în medii Ex este cea din figura 3.

În această schemă, în cutia lipiturilor reci ale termocuplurilor, plasată în apropierea traductoarelor, se introduce un termoelement, de acelaşi tip, conectat în opoziţie, pe rînd, cu fiecare dintre celelalte termoelemente. În acest fel, se poate face legătura de la cutia de borne la aparatul de măsură, cu un cablu multifilar de cupru şi nu cu un cablu de compensaţie (cablul de compensaţie bifilar permite legătura izolată de la fiecare termocuplu, la aparatul de măsură). În cazul utilizării termoelementelor de Cromel-Alumel, pentru o distanţă de 125 m între traductor şi aparatul de măsură, utilizarea schemei din figura 3 permite realizarea unei economii de aproximativ 1 800 lei/punct de măsură, faţă de varianta legăturii directe cu cablu de compensaţie bifilar [4].

Pentru reglarea temperaturilor, atunci cînd nu se cer precizii mai mari de $\pm$ 2—3°C, este indicat a se utiliza regulatoarele directe de temperatură. Acest tip de regulator are numai efect proporţional, este lipsit de indicarea parametrului măsurat şi poate regla fluide cu o temperatură şi presiune maximă pînă la 300°C, respectiv 16 kgf/cm$^2$. Pentru o conductă cu diametrul de 100 mm, un regulator direct, cu ventil cu un scaun, costă aproximativ 4 000 lei. Ataşînd sistemului un indicator de temperatură manometric, valoarea circuitului de reglare poate ajunge la aproximativ 5 000 lei. Pentru aceeaşi reglare, un sistem pneumatic prevăzut cu un aparat indicator şi regulator de tablou şi un ventil de reglare pentru diametrul de 100 mm costă aproximativ 35 000—40 000 lei, în timp ce un circuit similar electronic costă peste 50 000 lei. Este adevărat că aceste circuite oferă reglarea cu o precizie mai mare, cu efecte PID, avînd aparataje plasate în camera de comandă, dar nu întotdeauna acest lucru este necesar. De multe ori şi soluţia ieftină este satisfăcătoare tehnic şi trebuie folosită.

**Presiunea**

Acest parametru necesită pentru cea mai mare parte a proceselor, aparatură indicatoare simplă, robustă, precisă şi ieftină. Costul unui manometru de sticlă cu tub *U* sau al unui manometru cu tub burdon oscilează între 100 şi 400 lei.

Economii importante se pot obţine prin utilizarea regulatoarelor directe de presiune, care sînt folosite în special pentru abur şi gaze, avînd temperaturi de pînă la 300°C şi presiuni maxime de 16 kgf/cm$^2$. Aceste regulatoare au numai efect proporţional, nu au indicare, iar precizia reglării este de ordinul a $\pm$ 4—5%. Cu toate acestea, preţul de cost redus, în jurul a 6 000—8 000 lei pentru un diametru al conductei de 100 mm, le face să fie utilizate în foarte mare măsură pentru fluidele arătate, fiind de 4—6 ori mai ieftine decît un circuit de reglare pneumatic sau electronic. În figura 4 este prezentată schema unui astfel de regulator.

Echilibrul de forţă se realizează între forţa resortului prin care se fixează valoarea prescrisă şi cea a presiunii fluidului introdus în compartimentul inferior al membranei.

În ultimul timp, în sistemul pneumatic, au fost realizate regulatoare PI, care se montează pe ventilul de reglare, avînd incluse în ele şi un poziţioner cu camă, cu profil variabil, ce permite adoptarea, pentru acelaşi ventil, a diferitelor caracteristici de reglare.

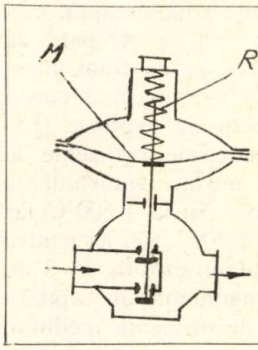



Fig. 4. Regulator direct de presiune:
*M* — membrană; *R* — resort.

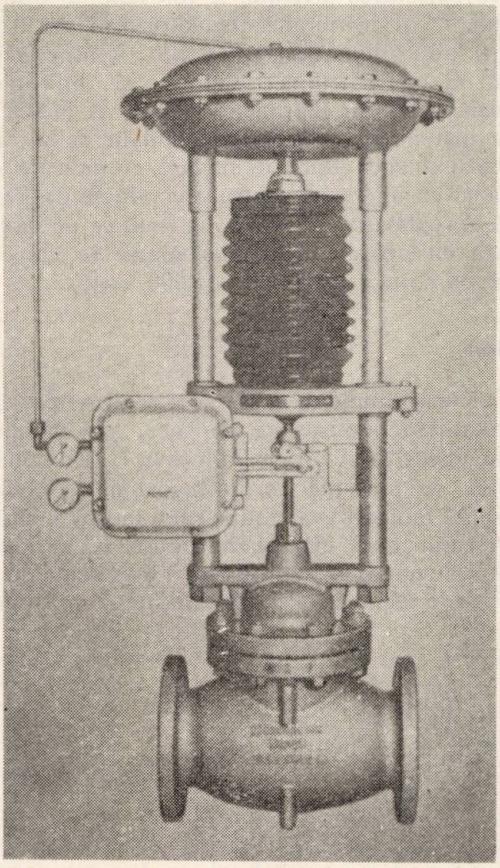


Fig. 5. Circuit pneumatic de reglare a presiunii, montat în întregime local.

Impulsul de presiune, care este introdus direct în regulator, poate ajunge la 350 kgf/cm$^2$. Pentru indicarea locală, se include un manometru în circuitul de măsură al presiunii. În cazul unui ventil cu diametrul de 100 mm, un asemenea circuit de reglare costă aproximativ 18 000 lei [5].

Avantajele sînt evidente acolo unde nu este nevoie de centralizarea conducerii procesului dintr-o cameră de comandă. Se suprimă transmiterul pneumatic de presiune și poziționerul de la ventil, ambele aparate fiind încorporate în regulator. Lipsa conductelor de trimitere a impulsului de la transmiter la camera de comandă și de primire a comenzii la ventil reduce inerția sistemului, mărind rapiditatea răspunsului. Față de un circuit pneumatic de reglare, cu aparat regulator și indicator de tablou, care costă aproximativ 32 000 lei (incluzînd conductele, cota-parte de tablou și materialele de tablou), se observă o reducere valorică importantă, performanțele dinamice și precizia reglării fiind, în același timp, mai bune.

**Nivelul**

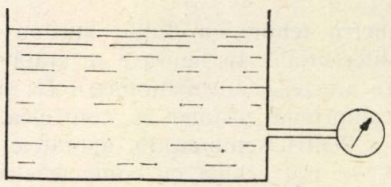
Pentru măsurarea și reglarea acestui parametru există o gamă mare de aparate, din care foarte multe oferă soluții economice ce pot fi realizate în orice uzină, cu mijloace ieftine. Cele mai simple aparate sînt sticla de nivel și indicatorul cu flotor și miră. Primul poate fi utilizat atît la vase deschise, cît și închise, aflate sub presiune. Sticlele de nivel pot fi înseriate, oferind posibilitatea măsurării unui nivel ce variază în intervalul 0,2—1,5 m. Flotorul și mira, căruia i se pot adăuga contacte electrice pe miră, permit măsurarea nivelului în intervalul 1—20 m. O soluție ieftină de măsurare este cea din figura 6, în care nivelul în vasul deschis se măsoară cu un manometru obișnuit, prin măsurarea presiunii hidrostatice; este necesar ca densitatea fluidului să fie constantă.

În cazul fluidelor vîscoase sau corosive, se poate utiliza un manometru volumetric (cu membrană de separație externă și lichid siliconic); precizia este în jurul a 1%, prețul de cost variind între 150 și 400 lei.

În figura 7 se arată schema măsurării nivelului, prin presiunea hidrostatică, folosind metoda insuflării cu un gaz. Pentru a consuma o cantitate mică de gaz se pot folosi un robinet de trecere și un vas de barbotare de sticlă umplut cu apă, în care să se poată controla trecerea gazului cu frecvența 1—2 bule/s astfel se pot măsura niveluri în vase deschise, cu înălțimi oricît de mari, cu o precizie de 1—1,5%; este necesară o sursă de gaz comprimat, impunîndu-se ca densitatea lichidului să fie constantă sau să varieze în domenii nesesizabile de clasa de precizie a aparatului.

În cazul vaselor închise, aflate sub presiune, se poate utiliza tot metoda insuflării, folosind însă un manometru diferențial, fie cu tub *U*, fie cu un mano-

Fig. 6. Măsurarea nivelului cu ajutorul unui manometru.



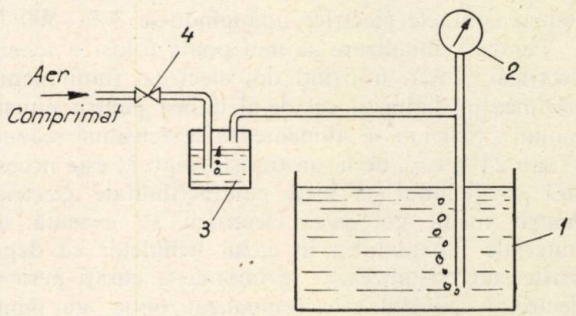



Fig. 7. Măsurarea nivelului prin insuflare cu un gaz: *1* — rezervor; *2* — manometru; *3* — vas de barbotare; *4* — robinet.

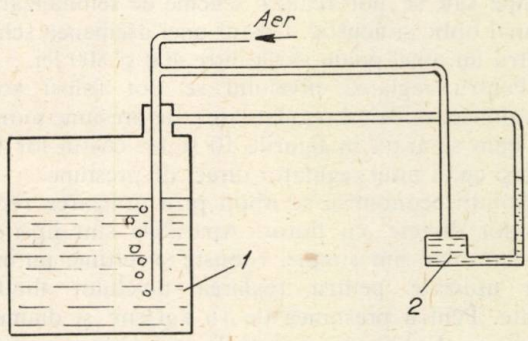



Fig. 8. Măsurarea nivelului în vase închise, prin insuflare: *1* — rezervor; *2* — manometru U.

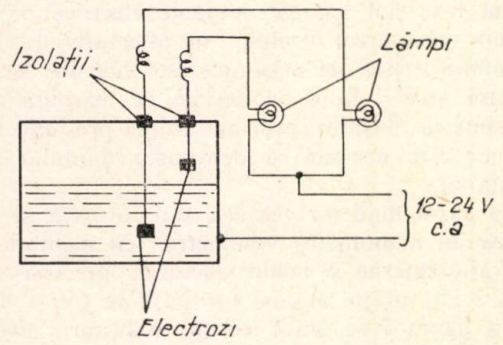



Fig. 9. Semnalizator de nivel cu electrozi.

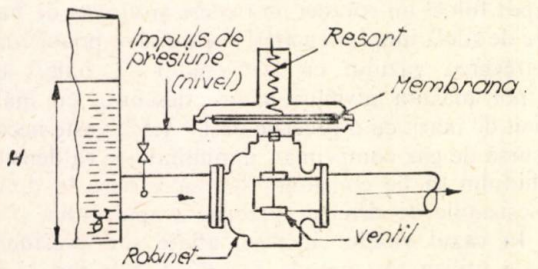



Fig. 10. Regulator direct de nivel (presiune) cu resort: $F_{resort} = H \cdot \gamma \cdot S_{membrană}$.

metru tehnic cu dublu burdon sau cu membrană diferențială. În figura 8 se arată o astfel de schemă ce utilizează un manometru $U$; și în acest caz aerul comprimat insuflat se controlează ca în figura 7.

Pentru semnalizare, aparatele din figurile 6, 7 și 8 se pot echipa cu contacte electrice. Soluțiile din figurile 7 și 8 se pot estima între 300 și 1 500 lei, pentru contacte electrice adăugîndu-se 300—500 lei.

Pentru semnalizare se mai poate folosi o schemă electrică ieftină, utilizînd doi electrozi (unul pentru mărimea nivelului, și cel de-al doilea pentru punctul comun). Schema se alimentează la tensiune scăzută, 12 sau 24 V c.a., de la un transformator; este necesar însă ca lichidul să aibă conductibilitate electrică. Pentru medii corosive, electrozii se execută din materiale inoxidabile; în cazul lichidelor ce depun cruste sau cristalizează, se impune a curăți periodic electrozii. Nivelul este semnalizat optic, cu lămpi, așa cum se arată în figura 9. În cazul introducerii în circuit, a unui releu în locul lămpii, se pot comanda pompe sau se pot realiza scheme de semnalizare cu semnal optic și acustic. Costul unei asemenea scheme pentru un nivel poate varia între 400 și 800 lei.

Pentru reglarea nivelului se pot folosi soluții economice, utilizînd regulatoarele de presiune montate așa cum se arată în figurile 10 și 11, costul lor fiind același cu al unui regulator direct de presiune.

Soluții economice se obțin prin utilizarea regulatoarelor directe, cu flotor. Aparatele sînt lipsite de indicare, dar sînt simple, robuste și ieftine, putînd fi larg utilizate pentru reglarea nivelului fluidelor curate. Pentru presiunea de 16 kgf/cm² și diametrul conductei de 100 mm, prețul de cost a unui asemenea regulator se ridică la aproximativ 3 000—4 000 lei.

Un circuit pneumatic local de nivel, similar celui de presiune din figura 5, este prezentat în figura 12; pentru măsurarea nivelului se folosește un transmiter pneumatic cu membrană, regulatorul putînd fi cuplat atît pe transmiter, cît și pe ventil. Ventilul poate fi prevăzut cu poziționer montat pe servomotorul cu membrană, iar mărimea nivelului se indică local, cu un manometru ce primește semnalul de la transmiter. Un asemenea circuit de reglare, cu indicare locală, prevăzut cu un ventil pentru o conductă de 100 mm, costă aproximativ 22 000 lei, în timp ce un circuit de reglare cu aparat pneumatic plasat în camera de comandă costă aproximativ 35 000 lei [6, 7].

## Debitul

Cele mai simple măsurări de debit se pot efectua cu rotametre indicatoare de sticlă sau cu ajutorul diafragmelor și cu un manometru $U$, care măsoară căderea de presiune pe diafragmă și, deci, debitul. De foarte multe ori este suficient a indica debitul prin intermediul unei clapete introduse în curentul de fluid, așa cum se arată în figura 13. Pe scala de sticlă, gradată în debite, se poate măsura, cu o precizie

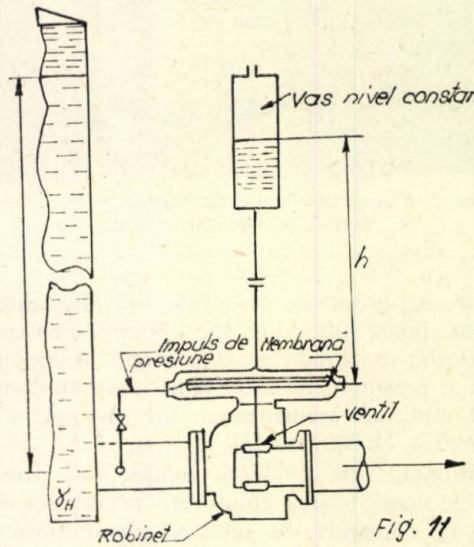



Fig. 11. Regulator direct de nivel cu valoarea prescrisă fixată prin vasul de nivel constant.

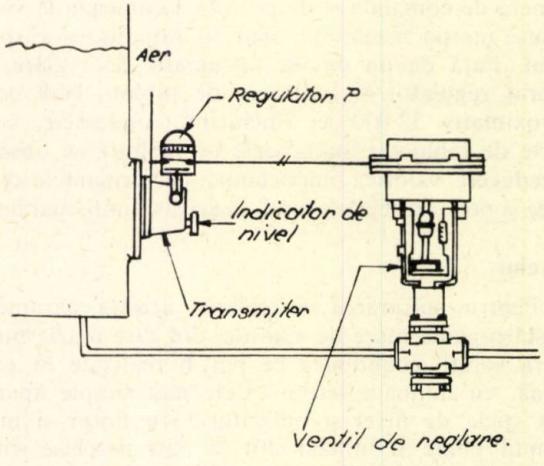



Fig. 12. Circuit pneumatic local de reglare a nivelului.

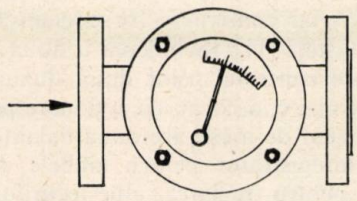


Fig. 13. Clapetă indicatoare de debit.

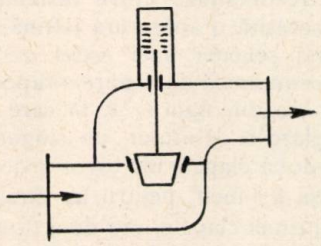


Fig. 14. Debitmetru cu flotor.

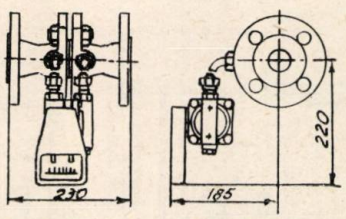



Fig. 15. Debitmetru indicator local, de dimensiuni mici.

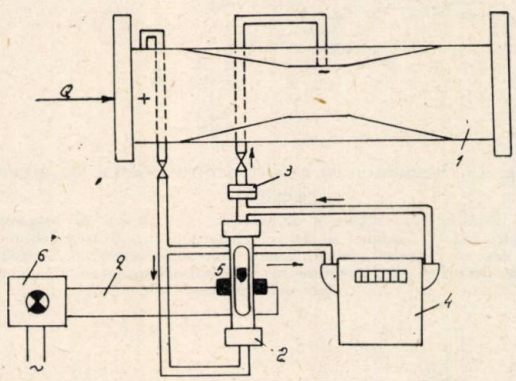



Fig. 16. Măsurarea debitului sau a cantității de fluid, prin divizarea fluxului:

*1* — tub Venturi; *2* — rotametru; *3* — duză pentru reglarea debitului derivat; *4* — contor; *5* — contacte electrice; *6* — bloc de semnalizare.

mică însă, debitul ce trece prin conductă; aparatul poate fi echipat cu contacte pentru a semnaliza debite-limită.

Un aparat ceva mai complex este debitmetrul cu flotor din figura 14. Flotorul, care are o anumită greutate, este împins cu atît mai sus, cu cît viteza și, deci debitul, este mai mare. Aparatul poate oferi indicare, înregistrare, contorizare locală și transmitere rezistivă sau inductivă la distanță. Este indicat pentru conducte cu diametre mici, pînă la 100 mm, costul ajungînd la aproximativ 5 000 lei.

Soluții economice se obțin utilizînd măsurarea debitului cu diafragmă și manometrul diferențial cu membrană, putîndu-se măsura debite cu presiuni statice pînă la 64 kgf/cm². Aparatul indicator costă aproximativ 3 000 lei; echipat cu contor, contacte electrice și transmitere rezistivă, ajunge la aproximativ 5 000 lei. În figura 15 este arătat un indicator de debit livrat cu diafragmă și tronson de conductă; aparatul are dimensiuni reduse și se poate monta pe conducte cu diametre pînă la 50 mm și presiuni pînă la 40 kgf/cm², prețul de cost fiind evaluat la aproximativ 1 500 lei, precizia măsurării ajungînd la 1,5%.

În cazul conductelor de dimensiuni mari, se obțin soluții economice utilizînd măsurarea debitului prin divizarea fluxului. În figura 16 se arată modul cum se poate obține o indicare sau contorizare a debitului, folosind aparate de dimensiuni mici. Pentru măsurare se folosește legea lui Ohm, aplicată prin analogie fenomenelor hidrodinamice.

Legea:

$$e = r \cdot i$$

are în hidrodinamică corespondența:

$$p = R \cdot Q,$$

unde:

$p$ este presiunea, echivalentă potențialului $e$;
$R$ — rezistența hidrodinamică, echivalentă rezistenței electrice $r$;
$Q$ — debitul de fluid, echivalent curentului $i$.

În cazul măsurării debitului, relația se poate scrie:

$$\Delta p = RQ,$$

unde $\Delta p$ este diferența de presiune pe diafragmă.

Notînd în figura 17 cu $Q$, $q$ și $R$, $r$ debitele și rezistențele pe circuitul principal și derivat, se poate scrie:

$$\Delta p = R \cdot Q = r \cdot q$$

sau:

$$\frac{Q}{q} = \frac{r}{R} \quad \text{și} \quad Q = q\frac{r}{R}.$$

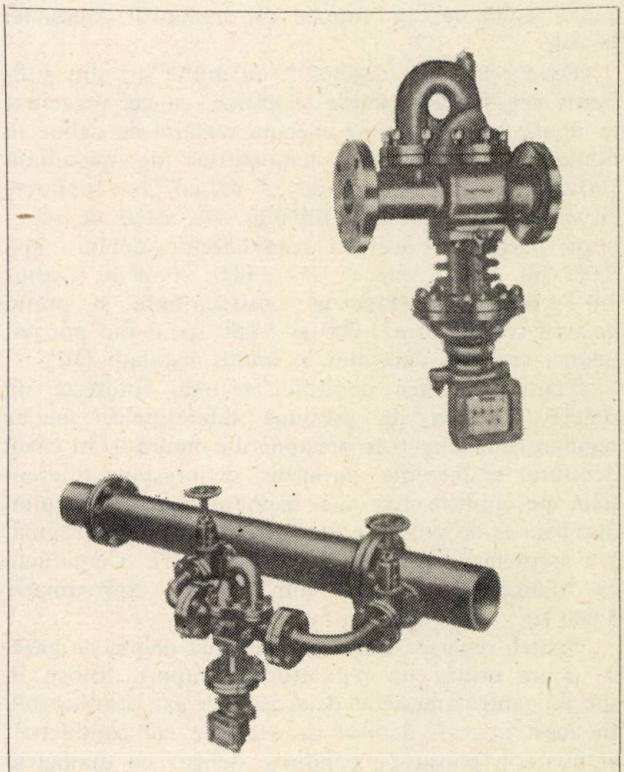


Fig. 17. Contor cu turbină, plasat pe circuitul derivat.

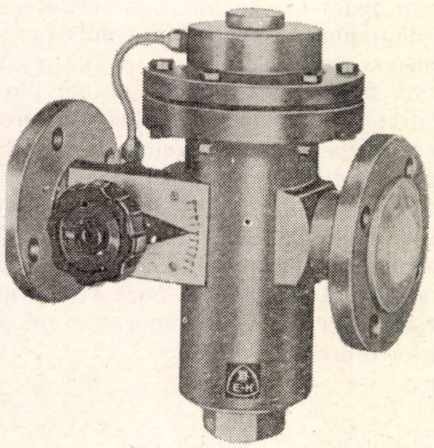


Fig. 18. Regulator direct de debit.

Pentru variații mici ale debitului, se poate considera $\frac{r}{R} = K = \text{ct}$ și deci:

$$Q = K \cdot q.$$

Măsurînd debitul derivat, se poate cunoaște precis debitul principal sau cantitatea de fluid ce a trecut într-un anumit interval de timp.

Un rotametru sau un contor pentru debite mici costă numai cîteva sute de lei.

Folosind același principiu, au fost construite contoare cu turbine pentru debitul derivat, utilizate pentru lichide, abur și gaze. În figura 17 este prezentat un asemenea contor care este evaluat la aproximativ 5 000—6 000 lei, în funcție de diametrul conductei [8, 9].

Pentru reglarea debitelor, de multe ori sînt suficiente regulatoare simple și ieftine, ca cel prezentat în figura 18, care poate executa reglajul de debite în domeniul 1:10, pentru temperaturi de maximum 190°C, presiuni maxime de 25 kgf/cm², și conducte cu diametrul maxim de 100 mm. Un astfel de regulator permite trecerea următoarelor debite: apă 0,05—60 m³/h; aer 1,5—2 000 Nm³/h; abur 1,4—1 600 kg/h. Precizia satisfăcătoare și prețul de cost redus, între 1 000 și 5 000 lei, îl fac potrivit pentru reglarea debitului în multe instalații [10].

Pentru reglarea debitului se mai folosește un regulator direct de presiune diferențială, similar regulatorului direct de presiune din figura 4. În cazul debitului se introduc impulsuri de presiune diferențială pe ambele fețe ale membranei regulatorului, impulsurile de presiune fiind luate de la o diafragmă. Un asemenea regulator de debit, pentru o conductă cu diametrul de 100 mm, costă aproximativ 5 000 lei.

Pentru reglarea raportului a două debite de gaze, se poate utiliza un regulator de raport, folosit în special pentru amestecul de ardere aer/gaz combustibil. În acest aparat, debitul de aer este cel conductor; el poate fi plasat pe conducte de gaz cu diametrul maxim de 80 mm, debitul maxim de gaz ce trece prin aparat fiind de 100—160 m³/h. În figura 19 este arătată schema unui astfel de regulator, al cărui preț de cost este redus, iar construcția lui se remarcă prin simplitate și robustețe [11]. Includerea a două debitmetre locale permite controlul celor două fluxuri de gaze. Un regulator mai complicat, cu acționare pneumatică, avînd ca element de măsurare două balanțe inelare și echipat cu înregistrator pentru ambele debite, este utilizat tot pentru reglarea amestecurilor de gaze pentru ardere; regulatorul are numai acțiune proporțională și se recomandă pentru instalații simple de ardere, care necesită o aparatură ieftină. În figura 20 este prezentată schema unei astfel de reglări [12].

O soluție economică de reglare a raportului a două fluide este și cea din figura 21, în care, utilizînd un circuit de reglare a debitului, un singur servomotor pneumatic și două clapete ale căror leviere sînt legate mecanic în așa fel încît, pentru un anumit unghi de deschidere a primei clapete, cea de-a doua asigură un unghi diferit, astfel ca tot timpul cele două debite să fie într-un anumit raport. Întreg aparatajul este

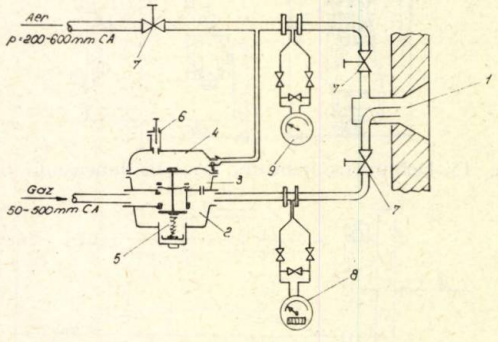



Fig. 19. Regulator de raport pentru amestec de ardere aer/gaz:

*1* — arzător; *2* — regulator de amestec; *3* — cameră de măsurare pentru gaz; *4* — cameră de aer; *5* — resort pentru fixarea debitului de gaz; *6* — drosel pentru fixarea raportului aer/gaz; *7* — robinete manuale; *8* — debitmetru indicator-contorizor; *9* — debitmetru indicator.

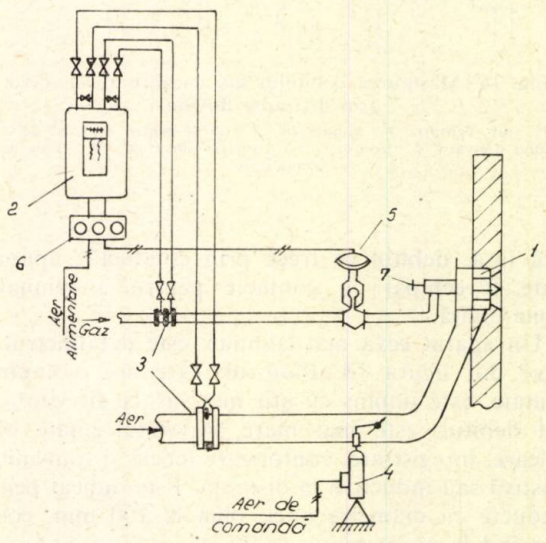



Fig. 20. Schema unei reglări simple de raport combustibil/aer:

*1* — arzător; *2* — regulator pneumatic, dublu înregistrator; *3* — traductor de debit; *4* — clapetă cu servopiston pneumatic; *5* — ventil pneumatic de reglare; *6* — panou manual — automat; *7* — robinet manual.

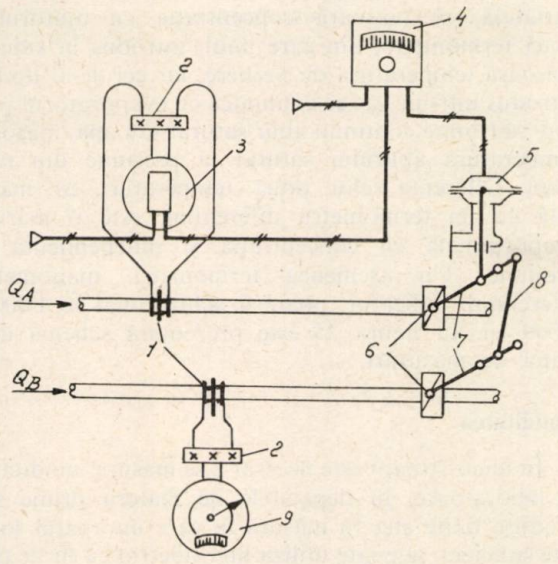



Fig. 21. Circuit de reglare a raportului, folosind un montaj diferențial al clapetelor:

*1* — diafragme; *2* — baterie cu trei robinete; *3* — transmiter pneumatic de debit; *4* — regulator pneumatic; *5* — servomotor pneumatic; *6* — clapete; *7* — leviere clapete, cu mai multe orificii de legătură; *8* — tijă; *9* — debitmetru indicator-contorizor.

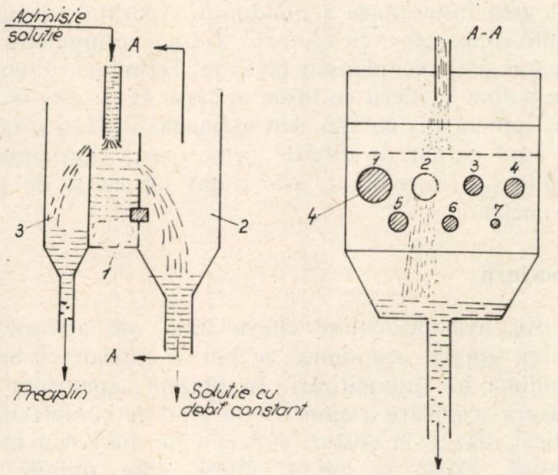



Fig. 22. Dozator de lichide cu vas de nivel constant:

*1* — cameră de nivel constant; *2* — compartiment pentru soluția dozată; *3* — compartiment de evacuare a preaplinului; *4* — orificii calibrate, cu dopuri de cauciuc.

montat local și, introducîndu-se pentru al doilea circuit un indicator-contorizor local de debit, se obține un ansamblu de reglare evaluat la aproximativ 25 000 lei. Un circuit pneumatic de reglare a raportului, prevăzut cu două transmitere, regulator de raport, aparate indicatoare de tablou și o singură clapetă de reglare, costă aproximativ 40 000 lei. Se constată că schema prezentată oferă o soluție cu o precizie de reglare în jurul a 2—3%, dar destul de ieftină. Raportul debitelor se aranjează din tija care leagă cele două leviere ale clapetelor și care la montaj poate fi fixată în mai multe poziții.

De multe ori, pentru neutralizarea unor soluții ce conțin suspensii, particule abrazive, sînt corosive sau cristalizează, sînt necesare dozatoare simple, sigure, robuste și ieftine. Un astfel de dozator, compus dintr-o roată cu cupe, antrenată de un motor cu turație variabil sau reductor cu raport de demultiplicare variabil, poate oferi o soluție simplă, sigură, flexibilă și ieftină, pentru multe instalații, în special pentru cele de neutralizare a apelor reziduale.

Un alt dozator simplu și ieftin este cel pezentat în figura 22; el se compune dintr-un vas de nivel constant și o placă cu orificii de diferite dimensiuni. Orificiile sînt astupate cu dopuri de cauciuc, în afară de cel corespunzător debitului necesar. Dozatorul poate fi construit ușor fie din plăci metalice, fie din plăci din PVC.

**Densitatea**

Un aparat simplu de măsurare a densității este cel din figura 23, care folosește un densimetru de sticlă obișnuit. Precizia este mulțumitoare și se poate construi ușor, vasul de trecere cu preaplin fiind confecționat din sticlă. Utilizarea lui este limitată pentru fluidele cu temperaturi de pînă la 100°C și presiuni de pînă la 3—4 kgf/cm². Prin robinetul de dozare se asigură un debit mic, astfel încît să se obțină o ușoară curgere prin preaplin, și deci, o bună stabilitate a densimetrului.

Un mijloc economic de măsurare a densității îl constituie metoda măsurării piezometrice. Într-un vas, se introduce în mod continuu o cantitate mică din fluidul analizat, evacuîndu-se în același timp, prin preaplin, aceeași cantitate. Se insuflă aer sau un alt gaz prin două conducte imersate în lichid, avînd distanța între vîrfuri $\Delta H = \text{ct}$. Măsurînd cu un manometru diferențial de profil sau cu un manometru $U$ presiunea hidrostatică $\Delta p$ a coloanei $\Delta H$, se măsoară în final greutatea specifică a lichidului, deoarece:

$$\Delta p = \gamma . \Delta H.$$

Este necesar ca temperatura lichidului măsurat să nu se modifice; în figura 24 este arătată o asemenea schemă de măsurare.

Pentru soluțiile aflate în baterii de concentrare prin evaporare, densitatea se poate măsura ușor și economic prin măsurarea temperaturii de fierbere a lichidului, temperatură care la presiune constantă depinde

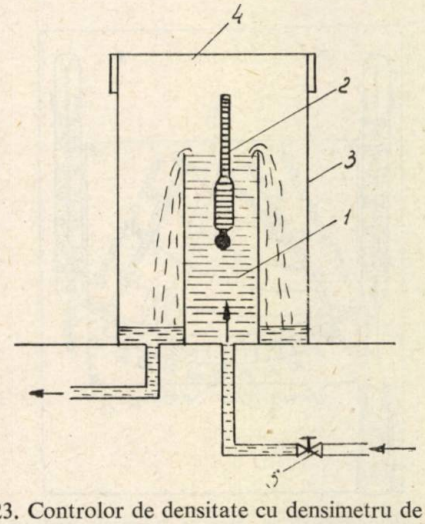



Fig. 23. Controlor de densitate cu densimetru de sticlă:

*1* — vas de nivel constant; *2* — densimetru; *3* — vas exterior; *4* — capac; *5* — robinet de dozare.

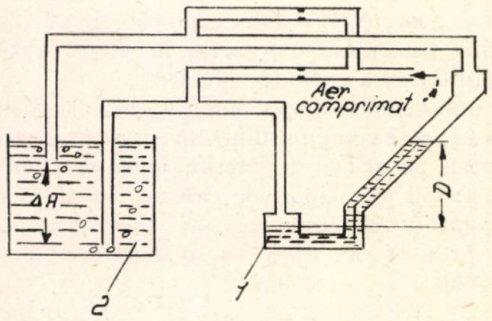



Fig. 24. Măsurarea densității prin metoda piezometrică: *1* — rezervor; *2* — manometru U.

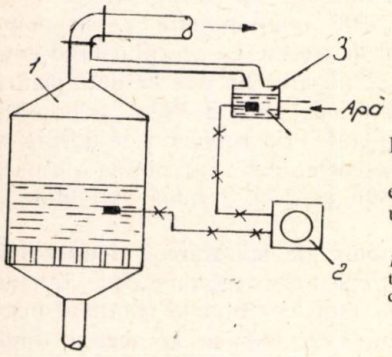



Fig. 25. Măsurarea densității într-un evaporator, uitlizînd un montaj diferențial de temperatură: *1* — evaporator concentrator; *2* — termometru diferențial; *3* — vas de obținere a aburului saturat.

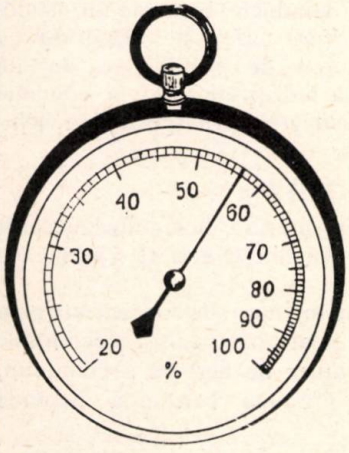



Fig. 26. Higrometru cu fir de păr.

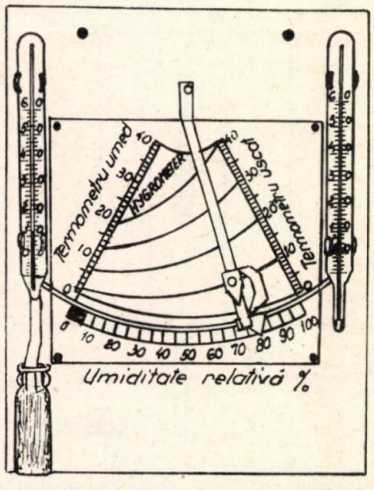



Fig. 27. Psihrometru la care se folosește metoda celor două temperaturi.

numai de concentrație. În cazul cînd presiunea este variabilă, se măsoară concentrația cu ajutorul a două termometre, din care unul, introdus în soluție, măsoară temperatura de fierbere, iar cel de-al doilea, introdus într-un vas ce comunică cu evaporatorul și în care se trimite continuu abur saturat sau apă, măsoară temperatura aburului saturat la presiune din recipient. Diferența celor două temperaturi, $\Delta t$, măsurată cu un termometru diferențial, este o mărime proporțională cu concentrația și independentă de presiune. Un asemenea termometru manometric diferențial, indicator, poate fi achiziționat la 4 000—5 000 lei. În figura 25 este prezentată schema unei astfel de măsurări.

## Umiditatea

În unele situații este necesar a se măsura umiditatea în laboratoare, în depozitele de materii prime sau produse finite etc. În măsura în care un aparat local este suficient, se poate utiliza higrometrul cu fir de păr, prezentat în figura 26, și al cărui preț de cost este în jurul a 120 lei. De asemenea, se mai poate utiliza un psihrometru, folosind două termometre, uscat și umed; cu ajutorul curbelor de determinare a umidității relative, în funcție de cele două temperaturi, se obține valoarea instantanee a umidității. Aparatul se poate confecționa ușor, cu ajutorul a două termometre cu mercur și al unei planșete de lemn. Termometrul umed are bulbul acoperit cu tifon, al cărui capăt este introdus într-un vas cu apă. Un asemenea aparat, produs în mod curent de diferite firme, costă aproximativ 300 lei [2]. În figura 27 este arătat un astfel de psihrometru.

## Concluzii

Au fost prezentate cîteva tipuri de aparate și soluții simple, economice ce pot fi utilizate cu bune rezultate în automatizări. În prezent, aparatura de măsură și reglare a ajuns la un grad de complexitate ridicat, dar și la costuri suficient de mari. Cu toate acestea, există și soluții ieftine, care trebuie în primul rînd luate în considerație și numai cînd performanțele lor nu sînt suficiente se va apela la o aparatură mai complicată, mai precisă, dar și cu prețuri de cost mai mari.

**Bibliografie**


1. Hornor, F. J. Instrument development whose responsabiliti? În: Chem. Eng., nr. 7, 1965, p. 157—160.
2. * * * Jumo-Temperatur — Druck — Feuchte MK — Jucheim Fulda — R. F. a Germaniei — (Catalog în l. germană 30 p.).
3. Danatos, S. Instrument elements guide. Part 2, components. În: Chem. Eng., nr. 12, 1961, p. 214—237.
4. Hengstenberg, J. și colab. Messen und Regeln in der Chemischen Technic. În: Springer Verlag, 1964.
5. * * * Pneumatic pressure positioner controler — Honeywell Specificație S 870.2. Honeywell S.A. Industrial division. Amiens 80 — France.
6. Considine, M. D. Process Instruments and Controls. Mc. Grow Hill Book Company. New York 1957, p. 5. 38—5. 39.
7. * * * Low cost liquid level control System — Honeywell Specification S 816—5. Honeywell-Philadelphia Division. Pa S.U.A.
8. * * * Mesures de debit par diviseur de flux. Sisteme Neuhaus — Krohne. Romans (Drôme) — France.
9. * * * Rotary shunt meters. Publication P 600, sept. 1964, George Kent Ltd. Luton-Bedfordohire. England.
10. * * * Ecoflow Tip V Cat-51-V. Automatischer Durchflussregler für Flüssigkeiten, Gase und Dampf. Endress + Hauser. 7367 Maulburgh/ Kreis Lörrach R. F. a Germaniei.
11. * * * Gemischregler Typ GRVA-VEB Gaselan — Fürstenwalde — Berlin — 0—17 R.D.G.
12. * * * Regolazione di rapporto. Regolatore pneumatica del rapporto fradue portate. Md. R.P./Rr. Registratore. Kent — Tieghi S.p.A. Milano — Italia.

Alexandra Cormoş şi Emilia Vărzaru

# SINTEZA ŞI ANALIZA SPINELILOR DE ALUMINIU

Pentru studierea cîmpului cristalin în poziţii octaedrice ale reţelelor spinelice prin metoda rezonanţei magnetice-nucleare (R.M.N.) pe nucleu de aluminiu, în reţea de spinel, şi influenţa asupra acestui cîmp provocate de impurităţi paramagnetice, (ioni de Mn, Ni, Co, Fe, Cr) a fost necesară obţinerea unor compuşi de tipul $MeAl_2O_4$ (Me = Co, Ni, Fe, Cr), şi de tipul Mg $Al_{2-x}$ $Mn_xO_4$ cu $x = 0$; 0,4; 0,6; 0,8; 1.

Spinelul de forma Mg $(Al_2)O_4$ are ionul $(Al_2)^{3+}$ în poziţie octaedrică. $Al_2O_3$ în compoziţia materialului va deranja spectrul de rezonanţă al acestui ion. Pentru evitarea acestui neajuns este necesară o bună sinterizare a produsului, cît şi analiza lui chimică pentru a se constata stoechiometria lui.

În laboratorul de chimie al I.F.B. s-au preparat diverşi compuşi de acest gen, care, după prelucrarea lor termică, au fost supuşi unor măsurări R.M.N.

Prepararea lor s-a făcut prin două metode paralele:

1) *metoda clasică* [1] pe cale uscată, prin topirea amestecului oxizilor respectivi; 2) *metoda umedă* care are două variante:

*a)* prin evaporarea împreună a soluţiilor obţinute din sărurile solubile în apă ale elementelor respective. În acest mod s-au preparat spineli de tipul $MeAl_2O_4$, unde Me = Co, Ni, Mg, Mn. S-au folosit soluţiile apoase de acetaţi ale elementelor respective, care s-au analizat complexometric, şi o soluţie de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, analizată în acelaşi mod.

Cantităţile stoechiometrice s-au evaporat împreună la sec pe baie de nisip, şi apoi s-au calcinat în cuptor electric, întîi la temperaturi joase şi apoi 6—10 ore la 1 300°C.

*b)* prin coprecipitare din soluţiile apoase ale sărurilor, folosind un agent comun de precipitare. În modul acesta s-au preparat spinelii de tipul $MeAl_2O_4$ cu Me = Cr şi Fe. S-au folosit soluţii de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ şi $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, făcîndu-se analizele respective. Soluţiile apoase s-au amestecat şi s-au precipitat cu $NH_4OH$ concentrat sub agitare. Precipitatele au fost calcinate în modul arătat [2].

Pentru controlul structurii lor cristaline, s-au făcut analize de raze X, şi s-a constatat obţinerea spinelului dorit. Prafurile astfel sinterizate s-au analizat chimic. Din analizele roentgenografice reiese că o omogenitate perfectă şi o structură spinelică fără oxizi neintraţi în reacţie, se obţine prin metodele de preparare pe cale umedă.

Deoarece spinelul obţinut prin sinterizare la temperaturi înalte, este insolubil în acizi, pentru a-l analiza s-a făcut topitură cu amestec de $Na_2CO_3$ + borax, într-un creuzet de platină. Topitura obţinută a fost adusă într-o soluţie, în care s-a făcut separarea ionului $Al^{3+}$ de ceilalţi componenţi, cu ajutorul $NH_4OH$ în prezenţa $NH_4Cl$, la un *p*H stabilit. Această separare [3] se bazează pe proprietatea ionilor $Al^{3+}$, $Fe^{3+}$, $Cr^{3+}$ etc. de a da hidroxizi cu $NH_4OH$ în prezenţa $NH_4Cl$ la un $pH \leqslant 7{,}5$, în timp ce ionii $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Mg^{2+}$, $Mn^{2+}$ la acelaşi *p*H rămîn în soluţie (*p*H-ul de precipitare al acestor hidroxizi este $> 7{,}5$).

Pentru analiza spinelului $FeAl_2O_4$ separarea s-a făcut prin precipitare cu o soluţie de NaOH în exces, cu care precipită Fe $(OH)_3$, iar ionul $Al^{3+}$ trece într-o soluţie ca $NaAlO_2$ ($pH = 10$) [4]. Precipitatul de Fe $(OH)_3$ s-a dizolvat în HCl 1:1 şi s-a reprecipitat cu $NH_4OH$ în prezenţa de $NH_4Cl$.

S-a făcut o nouă dizolvare în HCl 1:1, iar soluţia astfel obţinută s-a adus la un balon cotat.

*Analiza spinelului* $MeAl_2O_4$ *cu* Me = Co, Ni, Mn, Mg.

**Modul de lucru.**

O cantitate de 0,15—0,2 g substanţă cîntărită exact se amestecă cu o cantitate de $Na_2CO_3$ + borax (2:1) într-un creuzet de platină, se acoperă cu un capac, şi se topeşte întîi la flacără mică, apoi la bec suflător timp de 3/4 de oră. Se introduce după răcire creuzetul într-un pahar cu apă acidulată cu HCl şi se lasă pînă ce topitura s-a desprins de pe creuzet. În această soluţie se introduce $NH_4Cl$ şi $NH_4OH$ concentrat pînă la obţinerea *p*H-ului = 7. Se fierbe cîteva minute şi se filtrează precipitatul obţinut care se spală cu apă fierbinte. Soluţia filtrată care conţine ionii $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Mg^{2+}$, sau $Mn^{2+}$ este adusă la balon cotat. Pe o cotă parte din soluţie se determină complexometric elementul respectiv, prin metoda directă sau prin cea indirectă, aceasta depinzînd de felul analizei respective. Precipitatul de pe filtru de Al $(OH)_3$ se dizolvă în HCl 1:1 cald, se filtrează şi se spală cu apă caldă. Soluţia de $AlCl_3$ este adusă la balon cotat de 500 ml. Pe o cotă parte de soluţie se determină (25 ml) complexometric ionul $Al^{3+}$ prin titrare indirectă cu o soluţie 0,01 m de $ZnSO_4$, folosind ca indicator difeniltiocarbazonă (ditizonă) [5].

La soluţia acidulată ($pH = 2{,}5$), care conţine o cantitate de $Al^{3+}$ de maximum 5 mg, se adaugă un exces de soluţie de complexon III, 0,01 m, se fierbe, se ţine 10 min pe baia de apă, se răceşte, se adaugă o soluţie tampon acetic pentru $pH = 4{,}5$, un volum egal de alcool etilic şi 2 ml soluţie de indicator soluţie 0,025% ditizonă în alcool etilic. Se titrează excesul

de complexon soluție 0,01 m de $ZnSO_4$ pînă la virarea indicatorului de la violet la roșu trandafiriu.

Calcul:

$$Al\ \% = \frac{0{,}0002698\ (V - V_1)}{g} \cdot 100$$

în care:

$V$ reprezintă ml soluție complexon III 0,01 M.
$V_1$ — ml soluție 0,01 M $ZnSO_4$.
$g$ — substanță (conținută în proba analizată).

Întrebuințarea unei soluții alcoolice de indicator dă rezultate mult mai bune decît o soluție de ditizonă în cloroform sau tetraclorură de carbon [6], datorită nemiscibilității cu apă a cloroformului sau tetraclorurii de carbon.

Întrebuințarea unei soluții de indicator în cloroform sau tetraclorură de carbon duce la un viraj cronat.

Rezultatele obținute aplicînd această metodă au fost exacte, metoda fiind precisă și comodă comparativ cu alte metode încercate, de exemplu, determinarea indirectă a $Al^{3+}$ prin titrare cu o soluție 0,01 M de $ZnSO_4$ în mediu de piridină și folosind ca indicator negru Eriocrom T [7], titrarea directă a $Al^{3+}$ cu complexon III folosind ca indicator cromazurol S; (7) metoda cu benzidină (7) (tabela 1)

Toate aceste încercări s-au făcut folosind ca etalon foiță de aluminiu de puritate 99,99%.

**Tabela 1**

| | | |
|---|---|---|
| Cantitatea de aluminiu în probă, g | 0,00509<br>0,00407 | |
| Cantitatea de aluminiu găsită: | | |
| Metoda cu ditizonă, g | 0,00508<br>0,00405 | Eroare, mg 0,01<br>0,02 |
| Metoda cu piridină, g | 0,00480<br>0,00386 | Eroare, mg — 0,29<br>— 0,21 |
| Metoda cu cromazurol, g | 0,00460<br>0,00390 | Eroare, mg — 0,49<br>— 0,17 |
| Metoda cu benzidină, g | 0,00523<br>0,00370 | Eroare, mg + 0,14<br>— 0,37 |

Soluțiile folosite au fost:

soluție complexon III 0,01 M (3,7225 g dizolvate în apă bidistilată la balon cotat de 1 000 ml);

soluție $ZnSO_4$ 0,01 M (2,7856 g, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ aduse cu apă bidistilată la balon cotat de 1 000 ml);

soluție 0,025% ditizonă în alcool etilic;

soluție-tampon acetic (10,8 ml $CH_3COOH/1$ + + 27,199 g $CH_3COONa\ 3H_2O/1$) [8].

*Prepararea și analiza spinelilor de tipul* $Mg_xAl_2xMn_xO_4$

La acești spineli $x = 0; 0{,}4; 0{,}6; 0{,}8; 1$. Prepararea lor s-a făcut tot pe cale umedă, prin metoda a 2-a descrisă anterior, iar analiza chimică tot prin metode complexometrice.

**Modul de lucru**

O cantitate de 0,15—0,2 g substanță cîntărită se topește cu un amestec de $Na_2CO_3$ + borax (2:1). Topitura se reia cu apă acidulată cu HCl și se precipită în soluție $Al^{3+}$ cu $NH_4OH$ în prezență de $NH_4Cl$ la $pH = 7$. Precipitatul de $Al(OH)_3$ se dizolvă în HCl 1:1, se aduce soluția obținută la balon cotat de 500 ml și se determină $Al^{3+}$ prin metode cu ditizonă [5] așa cum s-a arătat.

Filtratul de la separare conține ionii $Mn^{2+} + Mg^{2+}$ care se analizează complexometric [9]. Soluția se aduce la balon cotat de 500 ml se ia o cotă parte 50 ml, se adaugă cîteva cristale de clorhidrat de hidroxilamină pentru a nu se oxida manganul, și un exces de soluție de complexon III 0,01 M. Se încălzește la 40°C, se adaugă 3 ml soluție tampon (pentru $pH = 10$) și se titrează excesul de complexon cu o soluție de $MnSO_4$ 0,01 M în prezența negrului eriocrom pînă la aerarea culorii din albastru la violet. Se adaugă un gram $FNH_4$ pentru decomplexarea $Mg^{2+}$, se agită un minut și se titrează complexonul eliberat cu o soluție de $MnSO_4$ 0,01 M. Titrarea corespunde ionului $Mg^{2+}$.

$$\text{Calcul: } \frac{A - (V_1 + V_2)\ F \times 0{,}0005494}{Mn\ \% = g} \cdot 100$$

$$Mg\ \% = \frac{V_2 \times F \times 0{,}0002432}{g} \cdot 100$$

în care:

$A$ este excesul de soluție complexon III 0,01 M pus în soluție;
$V_1$ — ml soluție 0,01 M $MnSO_4$ folosiți la titrarea sumei ionilor: $Mn^{2+} + Mg^{2+}$ (2,2305g $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ se aduc cu apă bidistilată la un litru și se adaugă cîteva cristale de clorhidrat de hidroxilamină);
$V_2$ — ml soluție 0,01 M $MnSO_4$ folosiți la titrarea ionului $Mg^{2+}$ decomplexat;
$g$ — grame substanță conținută în proba analizată.

**Concluzii**

Dintre metodele de preparare ale spinelilor, rezultate optime au dat cele pe cale umedă, obținîndu-se o omogenitate și o stoechiometrie superioare celor obținute prin metoda clasică.

În ceea ce privește analiza chimică a probelor și în special a ionului $Al^{3+}$ dintre toate metodele experimentate, s-au obținut rezultate foarte precise numai prin metoda ditizonă, expusă în lucrarea de față. Totodată s-a constatat că stoechiometria produșilor s-a păstrat și după tratamentul termic.

L. Pălălău

# CONTRIBUŢII LA DETERMINAREA UNOR COMPUŞI ORGANICI ŞI ANORGANICI AI MERCURULUI DIN APELE REZIDUALE

În apele reziduale rezultate de la diverse instalaţii tehnologice, care utilizează Hg în diverse procese, sau produc compuşi de Hg, el se găseşte sub formă de compuşi anorganici (clorură mercuroasă, clorură mercurică etc.) şi sub formă de compuşi organici (clorură de etilmercur dietilmercur etc.).

Ca elemente de bază, apele mai conţin: Ca, Mg, Na, şi în cantităţi mici sub formă de urme: Pb, Fe, Mn, Ti, Sr, Ga etc. (după analiza spectrografică a reziduului).

În literatura de specialitate, în funcţie de compoziţia materialului sînt descrise mai multe metode de analiză a Hg.

Pe baza documentaţiei din literatura, de specialitate a numeroase încercări de laborator şi avînd în vedere natura compuşilor de Hg prezenţi în apele reziduale şi a elementelor însoţitoare, s-a pus la punct determinarea Hg din aceste ape.

**Principiul metodei**

Apele reziduale ce conţin Hg, legat atît anorganic, cît şi organic sînt supuse mineralizării în $H_2SO_4$ 1:1 şi $K.MnO_4$ 6%, la cald, pe baia de apă (3—4 ore), cu refrigerent ascendent, sau macerare la rece (2 zile); acidul manganos format sau $KMnO_4$ în exces sînt reduse cu $H_2O_2$ 30% la $Mn^{2+}$, soluţia devenind astfel incoloră, Hg trecînd sub formă de $Hg^{2+}$.

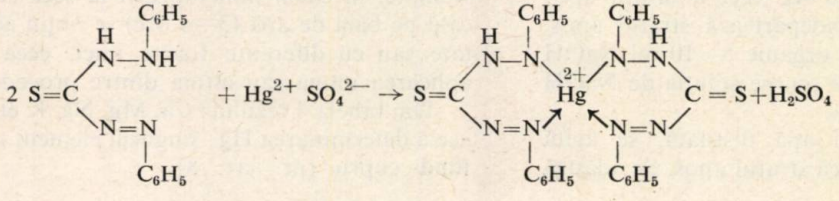
În mediu acid *p*H (1,5—2), $Hg^{2+}$ în prezenţa ditizonei formează ditizonatul de Hg, complex, ce se extrage cu toluen şi se determină spectrofotometric, utilizînd lungimea de undă de 490 nm, cuva de 1 cm, la un volum de 10 ml toluen.

Se lucrează în mediu acid şi în exces de ditizonă, exces ce este îndepărtat apoi cu o soluţie de NaOH 0,1 N şi care nu acţionează asupra complexului de Hg cu ditizonă.

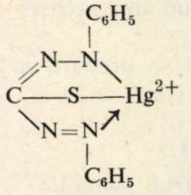
Ca indicator de *p*H se foloseşte galbenul de metanil, ce virează la galben (*p*H = 6) şi roşu (*p*H = 2) şi prezintă avantajul faţă de ceilalţi indicatori că nu se lucrează decît în mediu acid asupra soluţiei ce conţine Hg, evitînd astfel adăugarea $NH_3$ în exces.

Adăugarea de acid acetic 1:4 asigură stabilitatea în timp a complexului de Hg în ditizonă.

*Reacţiile ce au loc:*

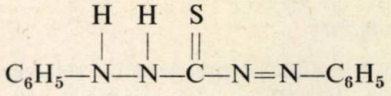


Reacţia trebuie să aibă loc în mediu acid, deoarece în mediu alcalin, rezultă ditizonatul de Hg de forma enol, a cărui formulă este:

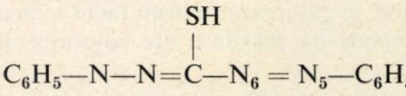


şi în care caz participă la reacţie numai o moleculă de ditizonă.

În forma cetonică a ditizonei



atomul de hidrogen de la grupa imidă a ditizonei este înlocuit de metal, iar în forma enol a ditizonei



este înlocuit atît atomul de hidrogen de la grupa sulfuril (—SH), cît şi atomul de hidrogen de la grupa imidă.

În consecinţă forma enol conţine de două ori mai mult metal decît forma cetonică.

Ditizonatul de Hg de forma cetonică (culoarea galbenă-portocalie în dizolvant) se formează preferenţial în mediu acid sau neutru, în timp ce ditizonatul de Hg de forma enolică (culoare violetă, în soluţie uşor alcalină) se formează în mediu alcalin sau în deficit de ditizonă.

Ditizonatul de Hg de forma enolică trece în mediu acid şi în prezenţa unui exces de ditizonă în ditizonatul de Hg de forma cetonică.

Deci, în ceea ce priveşte formarea complexului de Hg cu ditizona trebuie să se lucreze în mediu acid şi cu exces de ditizonă.

Dintre elementele ce interferă sînt Ag şi Cu care dau complecşi coloraţi cu ditizona atît în mediu acid, cît şi în mediu alcalin, — extractibil cu dizolvanţi.

Adăugarea de EDTA nu-i necesară, căci nu elimină interferenţa cuprului şi nu complexează celelalte metale, în condiţiile desfăşurării analizei.

*Reactivi utilizați*

1. Ditizonă (difeniltiocarbazona)
2. Toluen
3. $H_2SO_4$ 1:1
4. K $MnO_4$ 6% soluție apoasă
5. $NH_4OH$ sol. 25%
6. Galben metanil 0,1% soluție apoasă
7. Acid acetic 1:4 (1 p. acid acetic + 4 p. apă)
8. Amestec proaspăt preparat de ditizonă în toluen (circa 50 mg în 100 ml toluen; coloratia toluenului este verzui intens)
9. Etalon stoc de Hg: 0,1324 g $HgCl_2$ se dizolvă în 1 000 ml $H_2SO_4$ 0,1 N; 1 ml corespunde la 100 mg Hg. Etalon diluat Hg: 1 ml din etalonul stoc se aduce la volum 1 l; 1 ml din această soluție corespunde la 100 γ Hg/ml.

Etalonul diluat se prepară în momentul folosirii lui.

*Aparatura utilizată*

Spectrofotometrul spekol
Pîlnii de separare
Cilindru gradat cu șlif, în care se prepară amestecul de ditizonă cu toluen.

*Modul de lucru*

Într-un Erlenmeyer prevăzut cu refrigerent ascendent se introduc 50 ml apă reziduală, 10 ml $H_2SO_4$ 1:1, 10 ml $KMnO_4$ 6% și se lasă pe baia de apă acoperită timp de 3—4 ore.

Reziduul se colorează în brun (acid manganos), iar soluția limpede de deasupra are coloratia unui exces de $KMnO_4$.

După răcirea probei se adaugă treptat și agitînd $H_2O_2$ 30%, pînă la decolorarea soluției.

În cazul cînd distrugerea substanțelor organice se face la rece (nu pe baia de apă) timpul de mineralizare este de circa două zile.

Apa liberă de substanțe organice și în care Hg este prezent sub formă de $Hg^{2+}$, este adusă la balon cotat, din care se ia o cotă parte (în cazul cînd concentrația în Hg este mare) sau se introduce direct în pîlnia de separare, în vederea determinării Hg.

Se spală Erlenmeyerul cu cîțiva ml de apă distilată, care se introduc în pîlnia de separare.

Se adaugă două picături de galben de metanil 0,1% și apoi amoniac pînă la viraj galben; cu $H_2SO_4$ se revine la viraj roșu.

Se adaugă circa 2 ml ditizonă în toluen, se agită timp de 1 min și se observă stratul organic. Dacă este colorat în galben-portocaliu (prezența Hg) se mai adaugă ditizonă în toluen, pînă ce stratul organic după agitare este verde-(exces de ditizonă).

Stratul apos acid din pîlnie se scurge, se adaugă 10—15 ml apă, se agită de 2—3 ori pîlnia și se aruncă apoi stratul apos. Se introduce apoi circa 10 ml NaOH 0,1 N și se agită bine circa 1 min.

Ditizona nereacționată cu Hg trece în stratul apos colorîndu-l în gălbui. Se îndepărtează stratul apos, se mai adaugă peste stratul organic 5—10 ml NaOH 0,1 N agitînd circa 30 s și se scurge soluția de NaOH care este aproape incoloră.

Se introduc 10—15 ml apă distilată, se agită de 2—3 ori pîlnia și se aruncă stratul apos. Se adaugă apoi 5—10 ml acid acetic 1:4, se agită de cîteva ori, se îndepărtează stratul apos, iar stratul organic prin intermediul unei pîlnii se aduce la balon cotat de 10 ml.

Pîlnia de separare, cît și pîlnia introdusă în balon este spălată cu cîțiva ml de toluen care sînt introduși în același balon cotat.

În interval de 45 min sau chiar mai mult (dacă proba a stat la întuneric) se citește extincția la spectrofotometru utilizînd lungimea de undă de 490 nm și cuva de 1 cm.

*Rezultate și concluzii*

Rezultatul încercărilor sînt date în tabelele 1, 2, 3, 4, 5 și figurile 1 și 2.

**Tabela 1**

VARIAȚIA EXTINCȚIEI ÎN FUNCȚIE DE CONCENTRAȚIA ÎN Hg

(Metoda extracției)

| Nr. crt. | Cantitatea de Hg luată | | Extincție | Cantitatea de Hg găsită | Eroarea medie raportată la Hg | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | absolută | relativă |
| | ml | γ | | γ | γ | % |
| 1 | 0,05 | 0,5 | 0,015 | 0,45 | —0,05 | —10 |
| 2 | 0,1 | 1,0 | 0,027 | 0,98 | —0,02 | —2 |
| 3 | 0,3 | 3,0 | 0,080 | 2,95 | —0,05 | —1,6 |
| 4 | 0,5 | 5,0 | 0,135 | 5,00 | ±0,00 | ±0,00 |
| 5 | 1,0 | 10,0 | 0,27 | 10,10 | +0,10 | +1,00 |
| 6 | 1,5 | 15,0 | 0,403 | 15,10 | +0,10 | +0,66 |

Din tabela 1 rezultă că se pot determina 0,5 γ Hg/10 ml toluen, iar legea Lambert — Beer este valabilă în intervalul 0—15 γ Hg/10 ml toluen, cu o eroare medie relativă raportată la Hg de maximum 10% în cazul cantităților foarte mici de Hg (0,5 γ Hg) ceea ce este admis în cazul determinărilor spectrofotometrice.

În figura 1 este arătată variația extincției în funcție de concentrația în Hg, iar în figura 2 variația extincției în funcție de lungimea de undă.

Din figura 2 rezultă că maximul de absorbție este la $\lambda = 490$ nm.

Din tabela 2 rezultă că în cazul soluțiilor diluate de Hg, concentrația în Hg variază în timp; și anume scade cu creșterea timpului ceea ce se explică probabil prin absorbția Hg de către pereții sticlei și care impune ca etalonarea să se efectueze pe probe, imediat ce au fost diluate.

Din tabela 3 reiese că în cazul apelor reziduale studiate, în cazul mineralizării la rece (2 zile) sau la cald pe baia de apă (3—4 ore) se obțin aceleași rezultate sau cu diferențe foarte mici, ceea ce permite aplicarea unuia sau altuia dintre procedee.

Din tabela 4 rezultă: Ca, Mg, Na, K etc. nu deranjează determinarea Hg; singurul element ce deranjează fiind cupru (nr. crt. 8).

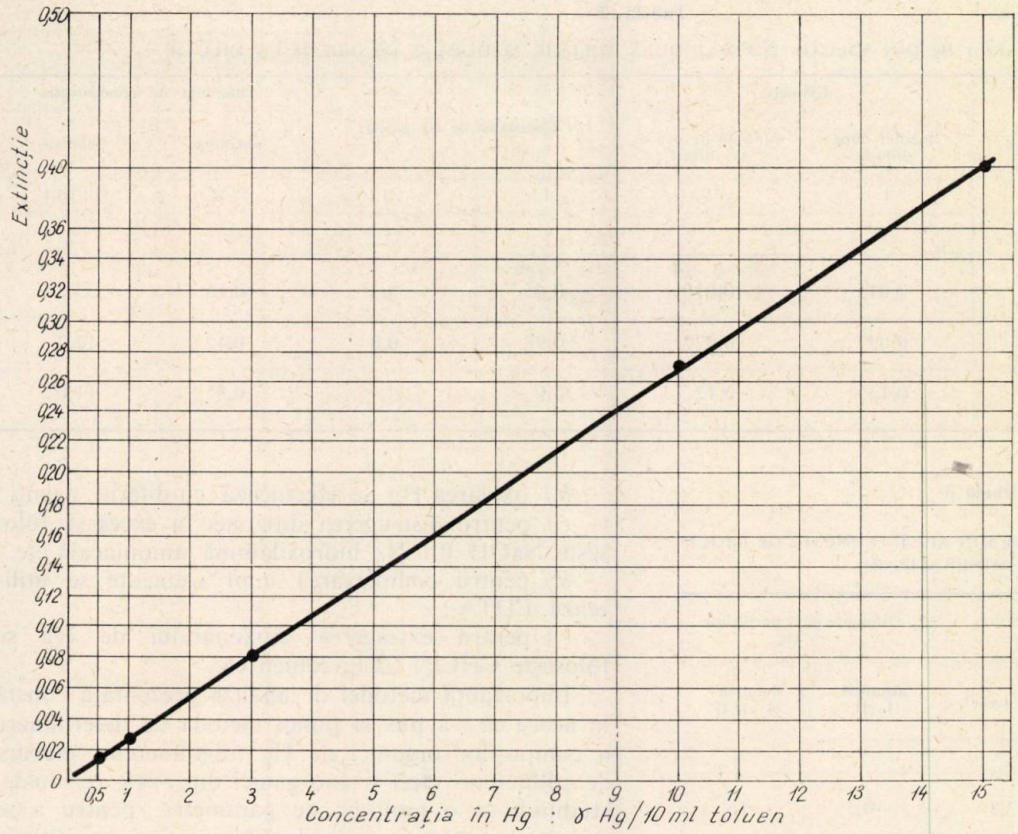



Fig. 1

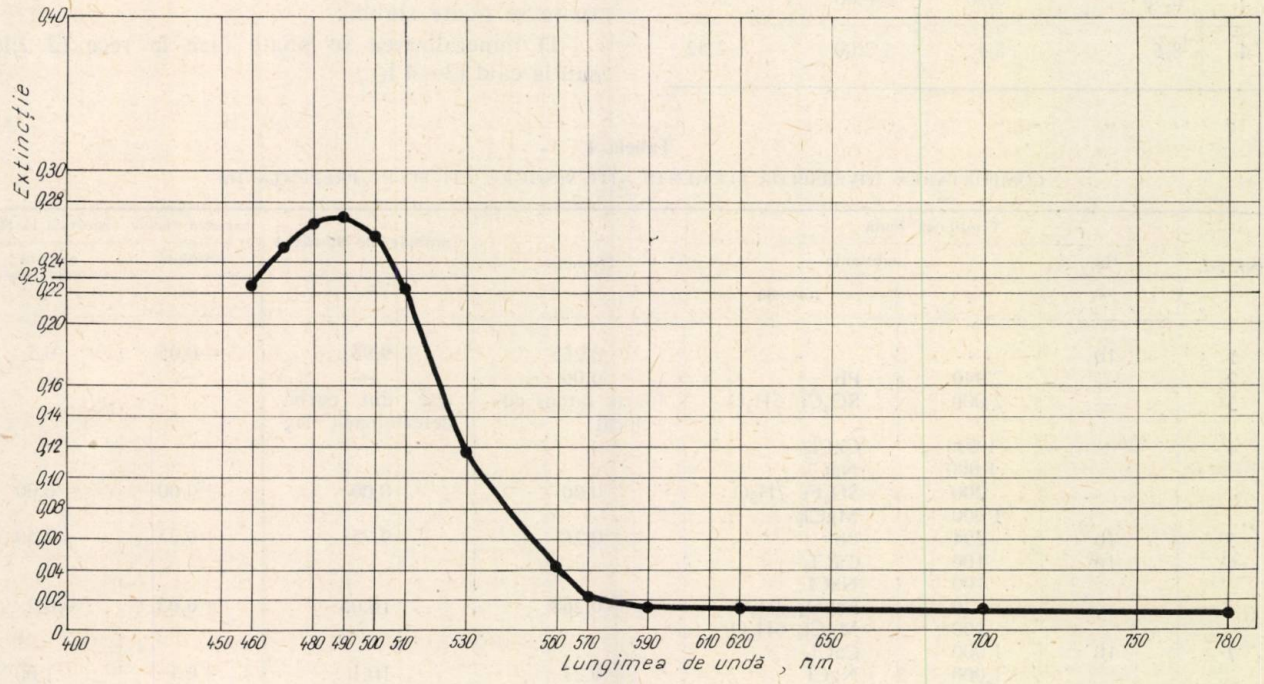



Fig. 2

Din tabela 5 reiese că adaosul de EDTA la soluția ce conține Pb (nr. crt. 1,2) sau amestecuri de Ca, Mg, Na, K etc. (nr. crt. 10—12) nu este necesar deoarece atît cu EDTA, cît și fără EDTA (tabela 4) se obțin aceleași rezultate. Elementul ce interferă este Cu (nr. crt. 4—6; 8—9).

În literatura de specialitate [1—5] este indicată determinarea Hg din diverse produse prin metoda spectrofotometrică cu ditizonă în diferite variante și anume:

*a)* indicatorii folosiți pentru reglarea *p*H-ului: roșu de fenol și albastru de timol, galben de metanil etc.

**Tabela 2**

DETERMINAREA Hg DIN SOLUȚII, IMEDIAT DUPĂ DILUȚIE ȘI DUPĂ 48 DE ORE DE LA DILUȚIE

| Nr. crt. | Cantitatea de Hg luată | | Extincția | | Cantitatea de Hg găsită | | Diferența de concentrație | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | imediat după dliluție | după 48 de ore de la diluție | | | absolută | relativă |
| | | | I | II | I | II | I–II | (I–II)/I |
| | ml | γ | – | – | γ | γ | γ | % |
| 1 | 0,05 | 0,5 | 0,015 | 0,010 | 0,45 | 0,3 | 0,15 | 33,3 |
| 2 | 0,1 | 1,0 | 0,027 | 0,022 | 0,98 | 0,8 | 0,12 | 12,2 |
| 3 | 0,5 | 5,0 | 0,135 | 0,12 | 5,0 | 4,45 | 0,55 | 11,0 |

**Tabela 3**

VARIAȚIA CONCENTRAȚIEI Hg DIN APE ÎN FUNCȚIE DE PROCEDEUL DE MINERALIZARE

| Nr. crt. | Cantitatea de Hg găsită după mineralizare | | Diferența de concentrație în Hg | |
|---|---|---|---|---|
| | I (cald) | II (rece) | absolută I–II | relativă (I–II/I) |
| | γ | γ | γ | % |
| 1 | 2,0 | 2,3 | —0,3 | —15 |
| 2 | 3,10 | 3,15 | —0,05 | —1,6 |
| 3 | 0,50 | 0,50 | ±0,00 | ±0,00 |
| 4 | 8,6 | 8,4 | ±2,00 | ±2,32 |

*b)* oxidarea Hg se efectuează cu diferiți agenți ;

*c)* pentru distrugerea ditizonei în exces se folosește NaOH 0,1 N; hidroxilamină amoniacală etc. ;

*d)* pentru complexarea unor elemente se utilizează EDTA ;

*e)* pentru extragerea ditizonatului de Hg se folosește $CHCl_3$; $CCl_4$, toluen etc.

Importanța metodei de analiză prezentată constă în aceea că s-a pus la punct metoda de determinare a compușilor organici de Hg (dietilmercur, clorura de etilmercur etc.) și anorganici din apele reziduale, studiindu-se o mulțime de parametri, pentru a se asigura exactitatea, reproductibilitatea și rapiditatea metodei.

În concluzie, pe baza încercărilor de laborator efectuate se poate stabili:

1) mineralizarea se poate face la rece (2 zile) sau la cald (3—4 h) ;

**Tabela 4**

COMPORTAREA DIVERSELOR ELEMENTE ATÎT SINGURE, CÎT ȘI ÎN PREZENȚA Hg

| Nr. crt. | Cantitatea luată | | | Extincție | Cantitatea de Hg găsită | Eroarea medie raportată la Hg | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Hg | substanțe | | | | absolută | relativă |
| | γ | γ | formula | | γ | γ | % |
| 1 | 10 | — | — | 0,265 | 9,95 | —0,05 | —0,5 |
| 2 | — | 2 940 | Pb | 0,00 | — | — | — |
| 3 | — | 2 000 | $SO_4Cu \cdot 5H_2O$ | foarte intens colorat | iese din curba determinării Hg | | |
| 4 | — | 1 000 | $CaCl_2$ | | | | |
| | | 1 000 | NaCl | | | | |
| | | 200 | $SO_4Fe \cdot 7H_2O$ | 0,00 | 0,00 | ±0,00 | ±0,00 |
| | | 1 000 | $MgCl_2$ | | | | |
| 5 | 10 | 294 | Pb | 0,26 | 9,75 | —0,25 | —2,50 |
| 6 | 10 | 100 | $CaCl_2$ | | | | |
| | | 100 | NaCl | | | | |
| | | 20 | $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ | 0,268 | 10,05 | +0,05 | +0,2 |
| | | 100 | $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ | | | | |
| 7 | 10 | 1 000 | $CaCl_2$ | | | | |
| | | 1 000 | NaCl | 0,27 | 10,1 | +0,1 | 1,00 |
| | | 200 | $FeSO_4 7 \cdot H_2O$ | | | | |
| | | 1 000 | $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ | | | | |
| 8 | 10 | 4 000 | $CaCl_2$ | | | | |
| | | 4 000 | NaCl | | | | |
| | | 2 000 | $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ | | | | |
| | | 2 000 | $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ | foarte intens colorat | iese din curba determinării, Hg | | |
| | | 1 000 | $CuSO_4 5H_2O$ | (0,78) | | | |
| | | 0,5 | Al | | | | |
| | | 1 | K | | | | |

**Tabela 5**

COMPORTAREA DIVERSELOR ELEMENTE ATÎT SINGURE, CÎT ȘI ÎN PREZENȚA Hg, LA ADAOSUL DE EDTA

| Nr. crt. | Cantitatea luată Hg | | Substanțe | Extincție | Cantitatea găsită, Hg | Eroarea medie raportată la Hg | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | absolută | relativă |
| | γ | γ | formula | — | γ | γ | % |
| 1 | — | 2 940<br>10 000 | Pb<br>EDTA | 0,00 | 0,00 | ±0,00 | ±0,00 |
| 2 | 10 | 294<br>20 000 | Pb<br>EDTA | 0,26 | 9,75 | —0,25 | —2,5 |
| 3 | — | 50<br>20 000 | $CuSO_4 . 5H_2O$<br>EDTA | 0,052 | 1,8 | 1,8 | — |
| 4 | 10 | 50<br>20 000 | $CuSO_4 . 5H_2O$<br>EDTA | 0,345 | 13,0 | 3,0 | 30 |
| 5 | 10 | 100<br>100<br>20 000 | $CuSO_4 . 5H_2O$<br>Pb<br>EDTA | 0,34 | 12,8 | 2,8 | 28 |
| 6 | 10 | 4 000<br>4 000<br>2 000<br>2 000<br>1 200<br>0,5<br>1<br>20 000 | $CaCl_2$<br>NaCl<br>$SO_4Fe . 7H_2O$<br>$MgCl_2 . 6H_2O$<br>$CuSO_4 . 5H_2O$<br>Al<br>K<br>EDTA | foarte intens colorat<br>(0,78) | iese din curba determinării Hg | — | — |
| 7 | 10 | 4 000<br>4 000<br>2 000<br>2 000<br>1 000<br>20 000 | $CaCl_2$<br>NaCl<br>$SO_4Fe . 7H_2O$<br>$MgCl_2 . 6H_2O$<br>$CuSO_4 . 5H_2O$<br>EDTA | foarte intens colorat<br>(0,53) | iese din curba determinării Hg | | |
| 8 | 10 | 200<br>294<br>20 000 | $CuSO_4 . 5H_2O$<br>Pb<br>EDTA | 0,285 | 10,7 | 0,7 | 7 |
| 9 | 10 | 100<br>100<br>20<br>100<br>100<br>294<br>2 0000 | $CaCl_2$<br>NaCl<br>$FeSO_4 . 7H_2O$<br>$MgCl_2$<br>$CuSO_4 . 5H_2O$<br>Pb<br>EDTA | 0,29 | 10,85 | 0,85 | 8,5 |
| 10 | 10 | 100<br>100<br>20<br>100<br>1 000 | $CaCl_2$<br>NaCl<br>$FeSO_4 . 5H_2O$<br>$MgCl_2 . 5H_2O$<br>EDTA | 0,265 | 10,00 | 0,00 | 0,00 |
| 11 | 10 | 500<br>500<br>100<br>500<br>5 000 | $CaCl_2$<br>NaCl<br>$FeSO_4 . 5H_2O$<br>$MgCl_2 . 6H_2O$<br>EDTA | 0,268 | 10,05 | +0,05 | +0,2 |
| 12 | 10 | 1 000<br>1 000<br>200<br>1 000<br>5 000 | $CaCl_2$<br>NaCl<br>$FeSO_4 . 5H_2O$<br>$MgCl_2 . 6H_2O$<br>EDTA | 0,27 | 10,1 | 0,1 | +1,00 |

2) indicatorul de *p*H este galbenul de metanil ce virează la galben (*p*H = 6) și roșu *p*H = 2, care este superior roșului de fenol și albastrului de timol, deoarece în timpul neutralizării cu $NH_3$ nu se trece în mediu alcalin, care influențează asupra concentrației în Hg;

3) timpul de extracție al ditizonatului de Hg cu toluen este mai redus decît în cazul $CCl_4$, deoarece toluenul avînd o greutate specifică mai mică decît a apei, nu mai este necesar transvazarea de soluții dintr-o pîlnie în alta, ca în cazul $CCl_4$;

4) adaosul de EDTA nu-i necesar, deoarece se obține în prezența Ca, Mg, Pb, Na etc. aceleași rezultate atît cu EDTA cît și fără EDTA, iar în ceea ce privește cuprul, EDTA nu elimină interferența acestuia.

În cazul prezenței concentrației mai mari de Hg, a fost pusă la punct o metodă și mai rapidă, spectrofotometrică — turbidimetrică care este descrisă în continuare.

**Principiul metodei spectrofotometrice-turbidimetrice**

$Hg^{2+}$ reacționează cu CuJ formînd un precipitat colorat de $Cu_2$ ($HgJ_4$) care se determină spectrofotometric turbidimetric.

*Reactivii utilizați:*

1. $SO_4Cu \cdot 5H_2O$ soluție apoasă 15%
2. $Co_3HNa$ 8%
3. $SO_3Na_2 \cdot 7H_2O$ 50%
4. amestec proaspăt preparat format din: 50 ml reactiv nr. 1 +100 ml reactiv nr. 3 foarte bine agitate + 75 ml reactiv nr. 2 (40 ml iod N/2 + 30 g KJ) la un litru de apă.

*Aparatura utilizată*

Spectrofotometru spekol prevăzut cu un dispozitiv anexă pentru turbidimetrie.

*Modul de lucru*

Din apa reziduală supusă mineralizării ca în cazul metodei precedente, Hg fiind adus sub formă de $Hg^{2+}$, se ia o cotă parte (circa 10 ml), care se aduce cu $NH_4OH$ la *p*H = 5-6 și se tratează cu 4 ml reactiv nr. 5, iar apoi după omogenizare cu 3 ml reactiv nr. 4. Cînd se introduce soluția în cuvă se agită din nou și se citește extincția la spectrofotometrul spekol, prevăzut cu dispozitivul anexă suplimentar pentru turbidimetrie, în condițiile $\lambda = 510$ nm, comutator amplificator suplimentar Z.V = 5, cuva de 1 cm, fotocelulă albastră, balon cotat de 25 ml.

Citirile se pot efectua după 15—30 min, sau chiar mai mult, fără să se înregistreze variații de extincție.

*Rezultate și concluzii*

Din figura 3 și tabela 1 *A* rezultă că, legea Lambert-Beer este valabilă pentru concentrații în Hg variind între 0—80 γ Hg/25 ml soluție.

**Tabela 1 A**

VARIAȚIA EXTINCȚIEI ÎN FUNCȚIE DE CONCENTRAȚIA ÎN Hg (metoda spectrofotometrică — turbidimetrică)

| Nr. crt. | Cantitatea de Hg luată | | Extincție | Cantitatea de Hg găsită | Eroarea medie a determinării raportată la Hg | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | ml | γ | | γ | absolută, γ | relativă, % |
| 1 | 0 | 0,00 | 0,405 | — | — | — |
| 2 | 0,1 | 8,00 | 0,46 | 9,33 | +1,33 | 16,5 |
| 3 | 0,4 | 32,00 | 0,60 | 35,00 | +3,00 | 9,3 |
| 4 | 0,6 | 48,00 | 0,64 | 43,00 | —5,00 | —10,4 |
| 5 | 0,8 | 64,00 | 0,74 | 62,00 | —2,00 | —3,1 |
| 6 | 1,0 | 80,00 | 0,84 | 78,5 | —1,50 | —1,8 |

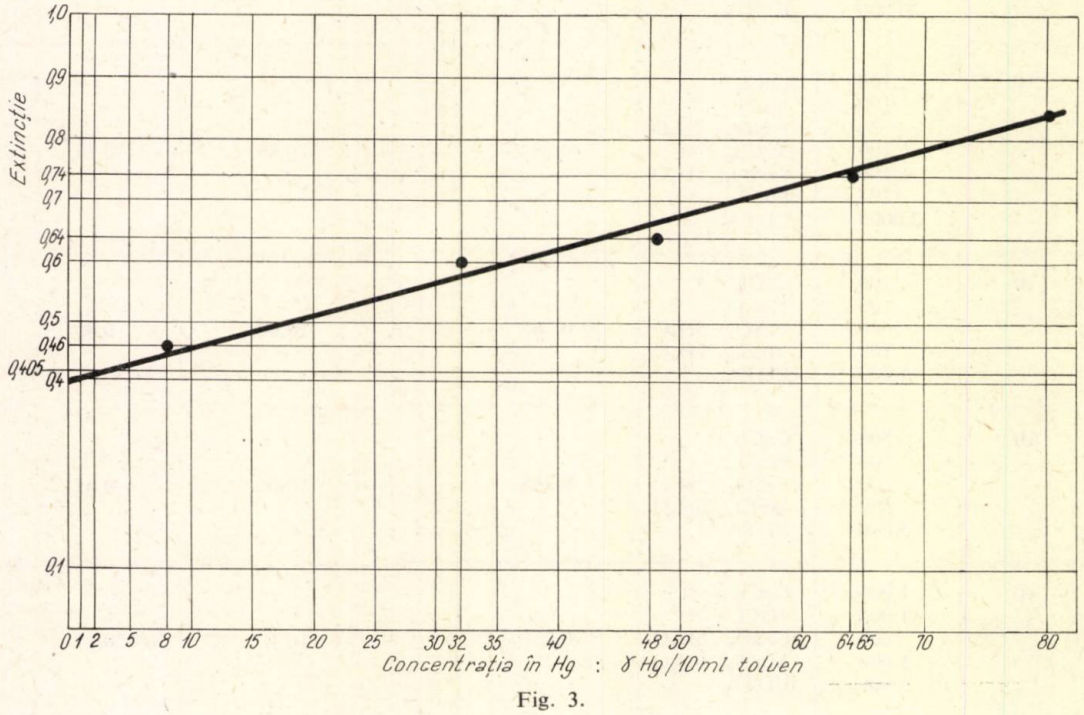



Fig. 3.

Din tabela 2 *A* rezultă că elementele prezente în apele reziduale: Ca, Mg, Na, K etc. chiar la concentrații mari, nu deranjează determinarea.

**Tabela 2 A**

COMPORTAREA DIVERSELOR ELEMENTE

(metoda spectrofotometrică — turbidimetrică)

| Nr. crt. | Cantitatea de substanță luată | | Extincție | Diferența de extincție față de oarba |
|---|---|---|---|---|
| | elemente | γ | | |
| 1 | Proba oarbă cu reactivi | | 0,405 | — |
| 2 | Mg | 500 | | |
| | K | 2 000 | | |
| | Cu | 4 | 0,41 | +0,005 |
| | Fe | 5 | | |
| | Al | 10 | | |
| | $CO_3Na_2$ | 940 | | |
| 3 | Cd | 8 | 0,405 | ±0,000 |
| 4 | K | 2 000 | 0,405 | ±0,000 |
| 5 | $NO_3Bi$ | 2 000 | 0,39 | —0,015 |
| 6 | Fe | 103 | 0,405 | ±0,000 |
| 7 | Mg | 10 000 | 0,40 | —0,005 |
| 8 | Ca | 1 000 | 0,405 | ±0,000 |
| 9 | Cu | 10 | 0,43 | +0,025 |
| 10 | Na | 220 | 0,41 | +0,005 |
| 11 | $SeO_2$ | 1 000 | 0,435 | +0,030 |
| 12 | $As_2O_3$ | 22,7 | 0,42 | +0,015 |

Aparatul a fost reglat inițial față de aer și apă distilată, proba oarbă fiind formată din precipitatul alb a cărui extincție a variat constant între 0,395—0,40.

În concluzie, originalitatea metodelor propuse constă în aceea că pe baza documentațiilor din literatura de specialitate și a numeroase încercări de laborator, unde s-au studiat foarte mulți parametri, s-a pus la punct determinarea Hg din compușii anorganici și organici din apele reziduale, metode care pot fi aplicate și la determinarea Hg din alte produse.

**Bibliografie**


1. Koltoff, I. M. şi Philip, J. Elving Treatise on analytical chemistry. Part. II. Analytical Chemistry of the elements. 3, New York—London, Interscience publishers, p. 266, 257, 294.
2. Löeffler A. şi Putinaru, M. În: Revista de Chimie, **13**, nr. 6 iun. 1962, p. 374—375.
3. Nestorescu, B. În: Igiena 1962, nr. 6 p. 539.
4. Welcher. Organic Analytical Reagent III. p. 511.
5. Grigorescu, I., Marinescu, V. şi Tobă, Gh. În: Revista de Chimie, **17**, nr. 6, 1966, p. 368—370.
6. Peregud, E. A., Bîkovskaia, M. S. şi Ghernet, E. V. Metode rapide de determinare a substanțelor nocive din aer. București, Ed. tehnică, 1965, p. 118—119.
7. Pălălău, L. În: Revista de Chimie, **19**, nr. 1, 1968, p. 54—58.
8. Alecseeva, M. V., Andronov, B. E., Gurviț, S. şi Jitcova, A. S. Opredelnie vrednih veşcestvo vozdzh, proizvodstvenix promeşcenîi. Gosmizdat, 1949, p. 91.

◇ ◇ ◇

# *RECENZII*

DRIMUȘ, I., SPILIADIS, A. și MATEESCU, M.: **„Procese fundamentale în industria organică de sinteză"**, vol. III, București, Ed. tehnică, 1968, 452 p., 59 fig., 14 tabele.

Volumul al III-lea al „Proceselor fundamentale" tratează aminarea, diazotarea, oxosinteza, condensarea și polimerizarea. Mergînd pe linia volumelor anterioare se păstrează aceeași sistematizare în prezentarea materialului: după o introducere în domeniu, se dezvoltă aspectele teoretice legate de acel proces fundamental. Se remarcă subcapitolele consacrate agenților și tipurilor de reacție în care se prezintă pe baza unei foarte bogate bibliografii, modul de desfășurare a reacției în condiții diferite. O atenție deosebită s-a acordat termodinamicii, cineticii și mecanismului de reacție în fiecare caz. Prin felul în care sînt tratate aceste aspecte legate de procesele respective, cei interesați găsesc în cartea de față un material pe cît de complet, pe atît de util. Incursiunile în domeniul structurii produșilor de reacție completează aspectele teoretice abordate de autori.

După expunerea aspectelor teoretice sînt amplu discutate problemele de aparatură și coroziune, iar în final sînt dezvoltate procesele tehnologice.

Se remarcă în mod deosebit modul în care se face legătura dintre aspectele teoretice (cinetica și mecanismul de reacție) și cele tehnologice, evidențiindu-se utilitatea pe plan tehnologic a cunoașterii diferitelor aspecte teoretice în legătură cu un anumit proces.

Dezvoltarea deosebită a capitolelor referitoare la agenții și tipurile de reacție permite cititorului să utilizeze noțiunile prezentate într-o multitudine de cazuri.

Expunerea unui mare număr de procese discontinue și continue de fabricare la nivel de pilot, semiindustrial și industrial este binevenită. Se relevă tehnica modernă folosită în aceste procese, în special la procesele continue de fabricație, subliniindu-se condițiile în care se obțin randamente cît mai ridicate și produse cît mai pure. Contribuția autorilor constă nu numai în faptul că au sintetizat și prelucrat o foarte vastă bibliografie pentru a pune la îndemîna specialiștilor un material deosebit de util, ci și în faptul că au prezentat și rezultatele unei îndelungate experiențe de laborator și industrială, ceea ce constitue o notă originală.

Cartea se adresează inginerilor care lucrează în uzinele cu profil de sinteze organice, cercetătorilor din laboratoarele acestor uzine și celor din institutele de cercetări.

# Cronică

## 20 de ani de existență a Facultății de tehnologie și chimizare a petrolului și gazelor

În anul 1948 a fost creat Institutul de petrol și gaze din București menit să asigure pregătirea de cadre de specialitate necesare dezvoltării industriei petroliere, sector economic de bază și cu tradiție în țara noastră. În cadrul acestui institut, care își aniversează în prezent 20 de ani de existență, a luat ființă de la început facultatea de tehnologie și chimizare a petrolului și gazelor.

La capătul a două decenii de existență, se apreciază că o prezentare a evoluției învățămîntului nostru, a rezultatelor obținute și a perspectivelor nu este lipsită de interes cu atît mai mult cu cît în cursul acestor două decenii au avut loc mari transformări social-economice în țara noastră, iar pe plan mondial, știința și tehnologia s-au dezvoltat într-un ritm rapid.

Principalele aspecte de interes actual, care caracterizează evoluția facultății noastre sînt probleme de orientare specifică învățămîntului tehnologic în domeniul prelucrării și chimizării petrolului, cît și al creării la această facultate a unei activități de cercetare fundamentală și aplicată, strîns legată de acest domeniu.

Industria de prelucrare a petrolului și, mai tîrziu, marea industrie petrochimică, se disting prin ponderea mare a proceselor în flux continuu, cu capacități mari de lucru, susceptibile de mecanizare și automatizare. Aceste instalații moderne, conduse numai de un număr foarte mic de cadre specializate, ar putea sugera ideea că, pentru acest sector, nu sînt necesare prea multe cadre de specialiști și, ca atare, cifrele de școlarizare să fie reduse în consecință. Poate se trece prea ușor cu vederea faptul că la aceste procese concretizate în instalații de mare complexitate și cu un înalt grad de automatizare s-a ajuns pe baza unui volum enorm de date de cercetare științifică, de analiză a instalațiilor existente, de studii pe instalații-pilot și semiindustriale. Dacă în prezent industria noastră se mîndrește cu unități și combinate foarte moderne, la nivelul ultimelor realizări tehnice, nu trebuie uitat efortul făcut prin cumpărarea de licențe, procedee tehnologice și chiar instalații complexe pentru realizarea unui salt extrem de mare față de trecut.

Ajunși însă la acest nivel se pune problema grea și anume, aceea de a ne menține în același ritm și chiar de a lua un avans.

Specialiștii formați în facultatea noastră trebuie să fie în măsură nu numai să conducă noile instalații complexe, ci să le studieze și să le analizeze pentru a le îmbunătății, să fie capabili să proiecteze unele similare sau chiar alte noi. În acest scop, se cere ca ei să fie cadre capabile să urmărească și să-și însușească dezvoltarea actuală mereu accelerată a tehnologiei, care impune unui inginer să-și reînnoiască cunoștințele la fiecare 3—5 ani.

De fapt, o astfel de prepătire a inginerilor impune o formație de cercetător care să abordeze o tematică foarte dificilă și complicată, de cele mai multe ori, la nivelul corespunzător tehnicii actuale.

Aceste aspecte au fost luate în considerație de către consiliul nostru profesoral în elaborarea planurilor de învățămînt, în alcătuirea programelor analitice ale cursurilor, în organizarea specificului laboratoarelor, în întregul proces didactic și în tematica de cercetare științifică a catedrelor. Se menționează eforturile făcute în facultatea noastră, însă cu mulți ani înainte de coordonare a conținutului diferitelor discipline și acoperirea domeniilor de frontieră între acestea. Se știe cît de importante și fructuoase sînt cunoștiințele care se situează tocmai în acest domeniu.

În rîndul celor aproape 800 de absolvenți ai facultății noastre se numără mulți dintre specialiștii care s-au remarcat în proiectarea noilor instalații petroliere și petrochimice construite atît în țara noastră, cît și în străinătate, cum sînt cele de la rafinăria Gauhati și Baraoni din India. Mulți dintre foștii noștri studenți sînt în prezent specialiști de valoare în institute de cercetare, în marile rafinării și combinate petrochimice, în învățămîntul superior, dețin funcții de conducere în unitățile productive, și în cele administrative. Prin competența lor profesională, prin funcțiile de răspundere încredințate prin rezultatele obținute, marea majoritate a absolvenților facultății noastre confirmă încrederea în calitatea muncii desfășurată de cadrele noastre didactice.

Nu este lipsit de importanță și faptul că în această perioadă au absolvit facultatea noastră aproximativ 75 de studenți străini, veniți din 20 de țări, cum ar fi: Afganistan, Algeria, Etiopia, Indonezia, Iran, Irak, Sudan, Siria, Tunisia, Venezuela etc.

Acești absolvenți au dus cu ei în țările lor nu numai cunoștințe profesionale temeinice, dar și amintiri frumoase despre țara noastră, despre poporul nostru.

În acești 20 de ani de existență s-a petrecut un proces multilateral de elaborare a cursurilor, de organizare a unor laboratoare specifice și mai ales de formare a unui număr suficient de cadre didactice specializate. Greutățile începutului au fost amplificate de caracterul singular al acestei facultăți, de necesitatea de a crea și trece totul prin filtrul propriei experiențe, de a adopta la specificul nostru experiența altor țări în acest domeniu.

Faptul că în facultatea de tehnologie și chimizare a țițeiului și gazelor, din totalul numărului de studenți 25% sînt studenți străini din numeroase țări, este și rezultatul renumelui bun de care se bucură peste hotare Institutul de petrol, gaze și geologie, în cadrul căruia funcționează facultatea noastră.

De asemenea, un mare număr de străini au efectuat în facultatea noastră stagii de specializare sau doctoratul. Așa, de exemplu, în anul 1957 au făcut specializarea 40 de ingineri din India, în anii următorii au efectuat doctoratul sau specializarea în facultatea noastră specialiștii din R.A.U., R. P. Chineză, R.D.G., U.R.S.S., R. S. Cehoslovacă, R. P. Polonă, India. Începînd din toamna anului 1967 a fost organizat un curs postuniversitar internațional de 10 luni UNESCO, care continuă și în acest an și la care au participat sau vor participa în calitate de cursanți specialiști din Chile, R.A.U., Madagascar, Columbia, Spania, Turcia, R. P. Polonă, Brazilia, Ecuador, Camerun etc.

La acest renume bun au contribuit în mare măsură cadrele noastre didactice din rîndul cărora mulți se numără printre specialiști de valoare ai industriei noastre, cunoscuți și apreciați pentru activitatea lor didactică și științifică dincolo de hotarele țării noastre.

Datorită muncii depuse de ei, se dispune de cursuri și tratate de specialitate de valoare, dintre care unele au fost traduse în străinătate sau solicitate pentru traducere. Multe din cercetările cadrelor noastre didactice au însemnat contribuții la proiectarea unor instalații noi, la elaborarea unor procedee noi, la îmbunătățirea unor tehnologii etc.

Această legătură strînsă cu industria se traduce prin mai multe contracte de colaborare, prin participarea directă la rezolvarea unor probleme tehnice a unor cadre didactice. Potențialul științific al facultății noastre este ilustrat de prezența în rîndul cadrelor didactice de specialitate a unui număr considerabil de doctori docenți, doctori ingineri cît și a unor specialiști cu bogată experiență practică și de cercetare în industria de petrol și petrochimie. Existența unui corp didactic de valoare, a unor laboratoare bine utilate și cu un înalt grad de specialitate, constituie asigurări certe asupra perspectivelor de dezvoltare a întregii noastre activități didactice și științifice. Aceste condiții sînt în același timp premisele reale care să permită înființarea în facultatea noastră a unor cursuri postuniversitare de petrol și petrochimie, care să răspundă cerințelor puse de dezvoltarea impetuoasă a științei și tehnicii în acest domeniu.

Pentru îndeplinirea cu succes a sarcinilor noastre de viitor va trebui ca perfecționarea pregătirii didactice și științifice să preocupe în continuare corpul didactic, înzestrarea și modernizarea laboratoarelor cu aparatură modernă, îmbunătățirea metodologiei desfășurării lucrărilor practice, a practicii de vară, a activităților de educare a studenților noștri etc.

Cu prilejul acestei aniversări, cadrele didactice și studenții facultății de tehnologie și chimizare a petrolului și gazelor își manifestă întregul lor devotament și capacitatea de muncă pentru desăvîrșirea construcției socialismului în patria noastră.

### Din activitatea CNIT

În ziua de 11 noiembrie 1968 a avut loc deschiderea ciclului de conferințe cu tema „Nomenclatura în chimia analitică"

organizat de Comisia de specialitate chimie analitică a Secţiei de chimie CNIT. Tematica conferinţelor a fost stabilită cu scopul de a preciza unele noţiuni şi termenii folosiţi în chimia analitică şi de a contribui la elaborarea unor recomandări care să stea la baza pregătirii lucrărilor de standardizare a unui nomenclator cu valabilitate generală în toate domeniile acestei discipline.

Conferinţa de deschidere „Nomenclatura în metodele chimice de analiză" a fost ţinută de prof. dr. doc. ing. Virgil Armeanu în faţa unui auditoriu foarte numeros format din cadre didactice ale catedrelor de specialitate, chimişti analişti din diversele sectoare industriale şi studenţi din institutele de învăţămînt superior.

Expunerea a tratat pe larg problemele nomenclaturii, a terminologiei insistînd asupra necesităţii definirii, unificării, clasificării şi standardizării noţiunilor, simbolurilor şi a metodelor utilizate în analiza chimică. Au fost expuse unele indicaţii metodologice şi organizatorice pentru efectuarea acţiunii propuse. În încheiere a fost făcută propunerea de a constitui o comisie de lucru care să ia în studiu fiecare termen, fiecare noţiune şi să elaboreze noua nomenclatură. Aceasta să fie trimisă spre avizare şi îmbunătăţire factorilor de specialitate din toate domeniile de activitate a chimiei analitice, după care va putea fi supusă organului de stat de standardizare.

În cadrul discuţiilor care au urmat conferinţa prof. dr. docent C. Liteanu subliniind importanţa şi utilitatea acţiunii iniţiate pentru dezvoltarea chimiei analitice din ţara noastră, a adus precizări la unele definiţii propunînd totodată şi unele îmbunătăţiri metodologice.

Conferinţar dr. L. Kékedy a atras atenţia colectivului de studiu, în mod special, asupra a trei grupe de probleme privind definitivarea nomenclaturii, alegerea unui sistem unic de notaţie şi precizarea ortografiei denumirilor preluate din alte limbi. A atras atenţia asupra activităţii referitoare la informaţia analitică privind colectarea informaţiilor asupra unei substanţe anumite, recurgînd la mijloacele cele mai moderne în ceea ce priveşte exactitatea, rapiditatea şi economicitatea. Cconferenţiar dr. Al. Crişan a relevat caracterul de ştiinţă limită (de graniţă) a chimiei analitice şi din această cauză pentru realizarea scopului urmărit — acela de a cunoaşte structura şi compoziţia substanţelor — este nevoie de a recurge la realizările şi ale altor ştiinţe experimentale. La stabilirea nomenclaturii chimiei analitice va fi deci necesar a avea în vedere şi nomenclatura consacrată a acestora. Recomandă precizarea şi unificarea volumului mare de termeni şi noţiuni şi de a adopta şi a consacra unii termeni care nu sînt încă determinaţi univoc. Ing. Gîţă a propus ca la lucrările ce s-au preconizat de a fi efectuate să fie atras un număr cît mai mare de cadre din sectoarele industriale, care vor putea contribui în mod considerabil la reuşita acţiunii.

În încheiere conferenţiar dr. Gh. Baiulescu a mulţumit pentru participarea numeroasă, fapt care reflectă interesul celor care activează în chimia analitică pentru rezolvarea acestei probleme atît de actuală şi importantă, a definitivării nomenclaturii. În ceea ce priveşte denumirea acestor metode moderne propune adoptarea termenului de metode fizice de analiză şi nu fizico-chimice sau instrumentale ţinînd seama de tendinţele actuale în nomenclatura chimiei analitice.

**Prima conferinţă republicană de chimie macromoleculară şi cel de-al III-lea simpozion internaţional de chimie şi tehnologie a celulozei**

În zilele de 18—22 septembrie 1968, au avut loc, la Iaşi, prima Conferinţă republicană de chimie macromoleculară şi cel de-al III-lea Simpozion de chimie şi tehnologie a celulozei.

Aceste manifestări, care s-au desfăşurat concomitent au fost organizate sub conducerea Academiei Republicii Socialiste România, Ministerului Învăţămîntului, Ministerului Industriei Chimice, Ministerului Industriei Uşoare, Ministerului Economiei Forestiere, Consiliului Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor, şi au avut un comitet de onoare comun, condus de acad. Miron Niculescu; acest comitet a fost format din personalităţi ştiinţifice de prestigiu, precum şi din conducători ai ministerelor menţionate.

Au contribuit la organizare: Filiala Iaşi a Academiei Republicii Socialiste România, prin Institutul de chimie macromoleculară „Petru Poni", Institutul politehnic „Gh. Asachi", prin catedra de macromolecule naturale şi sintetice.

Peste 400 de participanţi din ţară au luat parte la cele două manifestări; alături de cercetătorii de la academie şi cadrele didactice din învăţămîntul superior, au participat numeroşi cercetători din institute departamentale, ca: ICECHIM-Bucureşti, PETROCHIM-Ploieşti, CHIMIGAZ-Mediaş, Institutul de cercetări pentru prelucrarea ţiţeiului-Ploieşti, Laboratorul central pentru lacuri şi cerneluri-Bucureşti, Institutul de igienă-Bucureşti, Institutul de cercetări pielărie şi cauciuc-Bucureşti, ICPFS-Bucureşti, alături de numeroşi specialişti din marile unităţi ale industriei materialelor plastice, elastomerilor, fibrelor chimice, celulozei şi hîrtiei, industriei petrochimice etc.

Oameni de ştiinţă români, printre care acad. *Cr. Simionescu*, dr. *Elena Ceauşescu*, prof. *I. Zugrăvescu*, membru corespondent al Academiei, prof. *M. Dima*, prof. *V. Diaconescu*, prof. *O. Solomon*, dr. *A. Caraculacu*, dr. *I. Gavăt*, conf. dr. *D. Feldman*, conf. dr. *N. Asandei*, conf. dr. *Gh. Rozmarin* ş.a., au adus contribuţii valoroase prin lucrările comunicate sau prin participarea la discuţii.

De asemenea, la lucrări au luat parte 88 de oameni de ştiinţă din 22 de ţări, după cum urmează: Anglia (1), Austria (2), Belgia (2), Berlin-Dahlem (1), Birmania (1), R. P. Bulgaria (11), R. S. Cehoslovacă (16), Coreea (1), Elveţia (2), Finlanda (1), Franţa (2), Italia (1), Japonia (5), R. P. Polonă (4), R. D. G. (12), R. F. a Germaniei (9), R. S. F. Iugoslavia (2), Olanda (1), Suedia (2), S.U.A. (3), R. P. Ungară (7), U.R.S.S. (2).

Dintre personalităţile ştiinţifice străine care au luat parte la aceste manifestări, trebuie menţionaţi: prof. *J. Breitenbach* (Institutul de chimie fizică al Universităţii din Viena), prof. *M. Chêne* (Şcoala franceză de industrie a hîrtiei Grenoble—Franţa), prof. *K. Dimov* (Institutul de chimie tehnologică, Sofia—R. P. Bulgaria), dr. *H. Dolmetsch* (Institutul de chimie tehnologică, Universitatea Stuttgart, R. F. a Germaniei), prof. *R. Domansky* (Institutul de chimie al Academiei slovace de ştiinţe, Bratislava—R. S. Cehoslovacă), prof. *E. Giese* (Heidenau—R.D.G.), prof. *P. H. Hermans* (Breda—Olanda), prof. *C. L. Griffin* (Universitatea Pittsburgh—S.U.A.), prof. *R. Hosemann* (Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin—Dahlen), prof. *E. Husemann* (Institutul de chimie macromoleculară al Universităţii din Freiburg—R. F. a Germaniei), acad. *A. I. Kalnins* (Academia de Ştiinţe a R. S. S. Letone, Riga—U.R.S.S.), prof. *H. Kämmerer* (Institutul de chimie organică al Universităţii din Mainz—R. F. a Germaniei), prof. *H. Sihtola* (Institutul de cercetări pentru celuloză şi hîrtie, Helsinki—Finlanda), prof. *G. Smets* (Universitatea Louvain—Belgia), prof. *K. Takemoto* (Universitatea Osaka/Japonia), prof. *T. E. Timell* (Colegiul de ştiinţe forestiere, Universitatea Syracuse—S.U.A.), prof. *E. Turska* (Universitatea tehnică, Lódź—R. P. Polonă).

Şedinţa de deschidere a avut loc în dimineaţa zilei de 18 septembrie, fiind prezidată de acad. *Ş. Ţiţeica* — vicepreşedinte al Academiei Republicii Socialiste România; din prezidiu au făcut parte ing. *M. Sîrbu* — vicepreşedinte al C.N.C.S., acad. *Cr. Simionescu* — preşedintele Filialei Iaşi a Academiei Republicii Socialiste România, acad. *C. Neniţescu* — preşedintele secţiei de ştiinţe chimice a Academiei Republicii Socialiste România, *Miu Dobrescu* — preşedintele Consiliului Popular Provizoriu al Judeţului Iaşi, rectorii institutelor de învăţămînt superior din Iaşi, precum şi reprezentantul C.N.I.T. — prof. *I. Curievici*, rectori ai institutelor de învăţămînt superior din Iaşi.

Lucrările Conferinţei de chimie macromoleculară s-au desfăşurat în cinci secţii:

I. Sinteze de noi monomeri şi polimeri.
II. Transformări chimice ale polimerilor.
III. Polimerizare şi policondensare.
IV. Caracterizarea, structura şi proprietăţile polimerilor.
V. Tehnologia obţinerii şi prelucrării polimerilor.

Lucrările Simpozionului de chimie şi tehnologie a celulozei s-au desfăşurat în trei secţii:

I. Chimia lemnului, a celulozei şi a însoţitorilor.
II. Derivaţi celulozici.
III. Tehnologia celulozei şi a hîrtiei.

S-au prezentat circa 190 de comunicări şi conferinţe, dintre care peste 50 de lucrări de către cercetători ieşeni şi 50 de către participanţi de peste hotare.

Conferinţele plenare, în care s-au expus o serie de progrese recente în domeniile respective, s-au bucurat de un auditoriu numeros, date fiind actualitatea deosebită a rezultatelor şi nivelului ridicat al expunerilor.

Astfel, prof. *G. Smets* (Louvain), dezvoltînd subiectul „Polimeri fotocromici şi comportarea lor în soluţie", a comunicat o serie de rezultate obţinute în laboratoarele pe care le conduce, insistînd atît asupra sintezei unor asemenea polimeri cît şi asupra problemelor ridicate de studiul teoretic al fotocromismului la polimeri, şi aplicarea acestora în practică. A prezentat, de asemenea, o serie de rezultate noi

şi în domeniul obţinerii de polimeri prin reacţie de cicloadiţie 1, 3.
Prof. *K. Takemoto* (Osaka) a arătat noile contribuţii aduse în laboratoarele Universităţii din Osaka în domeniul iniţierii polimerizării radicalice a monomerilor vinilici cu carbene şi nitrene, domeniu în care şcoala de la Osaka şi-a asigurat prioritatea prin lucrările începute de prof. Imoto. Pentru scoaterea în evidenţă a capacităţii de iniţiere a carbenelor s-a folosit, de exemplu: 9-acetilazometan pentru polimerizarea în bloc a metacrilatului de metil; se discută mecanismul de iniţiere, se evidenţiază modul de descompunere a iniţiatorului se dau ecuaţiile pentru viteze de polimerizare şi cu alte carbene.
Polimerizarea iniţiată de nitrene a fost studiată la acrilonitril în soluţie benzenică, folosindu-se arilsulfonilazide, se interpretează rezultatele experimentale pe baza ecuaţiilor stabilite.
Prof. *J. Breitenbach* (Viena) a prezentat o dare de seamă asupra unui şir de rezultate obţinute de grupul de cercetare pe care îl conduce în Institutul de chimie fizică al Universităţii din Viena, asupra polimerizării poliferante, arătînd în ce condiţii de reacţie apare acest tip de polimerizare; observaţii interesante s-au putut face datorită anizotropiei optice a acestor polimeri. S-a urmărit, de asemenea, formarea polimerilor „popcorn", în care reticularea chimică nu are loc. Conferinţa a fost însoţită de un interesant material ilustrativ şi de înregistrări cinematografice.
Prof. *H. Kämmerer* (Mainz) a expus o privire de ansamblu asupra celor mai recente cercetări proprii în domeniul „reacţiilor pe matriţe sintetice". Sînt prezentate principiile metodei de lucru arătîndu-se că pe această cale se pot obţine polimeri unitari din punctul de vedere structural şi al greutăţilor moleculare. Astfel, s-au sintetizat compuşi polinucleari fenolici molecular unitari, care pot servi ca matriţe pentru sinteza unor polimeri unitari. S-au esterificat grupele OH cu acid acrilic şi metacrilic. S-a efectuat o „polimerizare intramoleculară" a acestor acrilaţi şi metacrilaţi multipli. Prin hidroliza produselor polimerizării multiple, se obţine din nou, compusul fenolic polinuclear (matriţă) şi acidul oligoacrilic, respectiv oligometacrilic unitar molecular.
În cadrul simpozionului s-au mai prezentat trei conferinţe plenare, şi anume:
Prof. *T. E. Timell* (Syracuse) a prezentat rezultate privind „degradarea arabinogalactanului şi a altor polizaharide din lemn de molid în copacul verde". În lucrare s-a prezentat o corelaţie între îmbătrînirea unui copac şi variaţia aciditătii din diferite zone de creştere a arborelui verde, datorită hidrolizei grupelor acetil din hemiceluloze. În acest mod, *p*H-ul la copacii îmbătrîniţi ajunge să atingă valoarea 3, faţă de 5, la arborii tineri.
S-au urmărit şi transformările chimice ale arabinogalactanului în măduva copacilor de molid, care se transformă uşor în acizi şi suferă o degradare chiar în copacul verde. Această degradare are drept rezultat o micşorare a masei moleculare.
Celuloza şi 4-0-metilglucuronxilanul nu suferă în copacii bătrîni o degradare. Aceste investigaţii au dus la concluzii potrivit cărora mărirea aciditătii slăbeşte legătura dintre fibrele liberului arborelui bătrîn, ceea ce are o consecinţă practică evidentă.
Dr. *H. Nedwed* (Basel) a prezentat o conferinţă asupra înălbirii optice a hîrtiei, arătînd progresele recente în domeniul sintezei unor agenţi coloranţi pentru acest scop, precum şi metodologiile de aplicare a acestora, în vederea îmbunătăţirii gradului de alb al diverselor materiale papetare.
Dr. *A. Donetzhuber* (Säffle—Suedia) a a expus progresele recente în domeniul metodelor analitice moderne în industria celulozei. S-au trecut în revistă metodele de control pentru materia primă, materiale auxiliare şi produse finite, prezentîndu-se în acelaşi timp căile de automatizare a acestor metode, precum şi aplicarea calculului statistic în prelucrarea datelor analitice cu ajutorul calculatoarelor electronice.

★

În cele ce urmează, din cauza multitudinii subiectelor abordate, ne vom mărgini, numai la o privire generală asupra lucrărilor prezentate atît în cadrul Conferinţei de chimie macromoleculară, cît şi a Simpozionului de chimie şi tehnologie a celulozei, ţinînd seama de discuţiile purtate pe marginea lor şi de concluziile ce au decurs din dezbaterile care au avut loc la „masa rotundă". Astfel, se pot desprinde mai multe direcţii principale în care se dezvoltă, în prezent, cercetarea în domeniul polimerilor naturali şi sintetici.
În domeniul sintezei de noi monomeri şi polimeri se conturează două tendinţe: *a)* sinteza de monomeri, în vederea obţinerii de polimeri cu proprietăţi speciale, de exemplu: termostabilitate ridicată, rezistenţă mecanică sporită, fotocromism, semiconductibilitate, fotoconductibilitate, proprietăţi fiziologice noi etc.; *b)* sinteza de monomeri destinaţi unor studii pentru elucidarea mecanismelor de reacţie sau a structurii.
Se constată în plus eforturi fructuoase, în vederea găsirii unor noi căi de obţinere a polimerilor unitari din punctul de vedere structural şi al greutăţii moleculare, un exemplu recent în acest domeniu fiind polimerizările pe matriţe. Este de subliniat, de asemenea, tendinţa de a se obţine polimeri cu proprietăţi speciale şi prin reacţii de policoordinare dintre diferiţi reactivi organici şi ionii metalici. Se menţine interesul faţă de obţinerea de polimeri eterociclici, în special prin reacţii de policondensare.
În domeniul transformărilor chimice ale polimerilor, se manifestă două tendinţe principale: *a)* studii şi aplicaţii ale reacţiilor chimice ce se petrec în urma influenţei unor agenţi fizici; un exemplu tipic de mare actualitate este cel al distrucţiei mecano-chimice a polimerilor, în care şcoala ieşeană ocupă un rol important prin realizările sale anterioare, ca şi prin contribuţiile prezentate la conferinţă; *b)* modificări ale polimerilor prin reacţii chimice în diverşi reactivi anorganici şi organici pentru obţinerea de noi polimeri, în special de polimeri cu grupe reactive.
Din lucrările secţiei a III-a (polimerizări şi policondensări), se observă o polarizare a cercetărilor în jurul cîtorva probleme principale. Astfel, au intrat în tradiţia cercetătorilor studiile privitoare la polimerizarea şi copolimerizarea monomerilor vinilici care conţin eterocicli, polimerizarea şi copolimerizarea monomerilor vinilici cu catalizatori Ziegler-Natta solubili, polimerizarea în stare solidă a sistemelor cu două componente. S-au prezentat, de asemenea, lucrări de pionierat în domeniul polimerizării în plasmă a unor hidrocarburi şi monomeri vinilici. Sînt abordate studii asupra introducerii unor noi tipuri de iniţiatori de polimerizare, ilustraţii recente prin utilizarea carbenelor şi a nitrenelor.
Numeroase contribuţii au fost aduse în probleme de cinetică a reacţiilor de polimerizare şi copolimerizare, precum şi a reacţiilor de policondensare, încercîndu-se îmbunătăţirea sau corectarea relaţiilor cunoscute.
Au fost, de asemenea, abordate în mai mare măsură probleme din domeniul polimerizării ionice a derivaţilor vinilici, precum şi din domeniul polimerizării proliferante.
Comunicările privind caracterizarea, structura şi proprietăţile polimerilor indică faptul că sînt în continuu progres studiile cu ajutorul metodelor fizice moderne, ca rezonanţa magnetică nucleară, rezonanţa electronică de spin, spectrofotometria I.R. şi U.V., analiza roentgenografică, difuziunea luminii, măsuri de viteză de sedimentare prin centrifugare etc. Se constată, de asemenea, preocupări serioase în cercetările asupra polidispersităţii polimerilor prin intermediul a numeroase noi metode de fracţionare.
Studiile acestea sînt aplicate atît la polimeri cunoscuţi, cît şi la cercetarea unor copolimeri multicomponenţi, a copolimerilor secventaţi, în studiul compatibilităţii amestecurilor de polimeri sau în stabilizarea acestora.
Analizînd concluziile ce se desprind din lucrările secţiei de tehnologie a sintezei şi prelucrării polimerilor, se desprind următoarele tendinţe: elaborarea unor procedee continue de polimerizare a unor monomeri ce conduc la produse filabile, ca şi realizarea polimerizării sub acţiunea radicalilor în mediu de solvenţi organici; introducerea pe scară largă a optimizării compoziţiilor pe bază de materiale termoplastice sau de elastomeri şi găsirea de noi adaosuri pentru îmbunătăţirea comportării la exploatare a materialelor plastice, a cauciucurilor şi a adezivilor.
Astfel, din lucrările Simpozionului de chimie şi tehnologie a celulozei şi în special din tematica abordată în secţiile de chimie a lemnului, a celulozei şi a derivaţilor celulozici, rezultă o polarizare a cercetărilor în următoarele trei domenii: structura chimică a ligninelor şi hemicelulozelor, structura supramoleculară a celulozei şi derivaţilor ei şi modificarea celulozei prin copolimerizare grefată. În toate cazurile se folosesc mijloacele analizei instrumentale pentru efectuarea acestor studii (spectroscopia în IR, UV, RES, cromatografia în gaz, termogravimetria, derivatografia şi microscopia electronică).
Se recurge din ce în ce mai des — ca metodă de investigaţie — la distrucţia polimerilor în forme variate (distrucţia hidrolitică, termică, fotochimică, mecano-distrucţia ).

În domeniul tehnologiei celulozei s-au prezentat studii de cinetică a proceselor de dezincrustare şi de găsire a unor noi metode de accelerare a acestora. Cercetările de dezincrustare s-au referit în principal, la materiile prime din lemn de foioase (fag şi plop) şi plante anuale.

Metodele de investigaţie utilizate au fost mai variate, cu mijloace tehnice moderne (microscopie electronică etc.).

Deosebit de valoroase s-au dovedit a fi cercetările în domeniul prehidrolizei combinate în mai multe trepte a lemnului, în vederea obţinerii celulozei pentru mătase celofibră.

În domeniul fibrelor artificiale celulozice, s-au remarcat cercetările care au avut ca obiect urmărirea calităţii fibrelor şi aprecierea lor mai obiectivă, prin folosirea metodelor complexe de analiză chimică, fizică, mecanică şi fizico-chimică.

În domeniul hîrtiei s-au remarcat două direcţii: studiul reologic şi comportarea vîscoelastică a suspensiilor fibrelor celulozice şi cercetările de utilizare mai largă a polimerilor sintetici cu substanţe de înnobilare la suprafaţă a hîrtiilor sau cu aditivi în masa papetară.

În perioada în care s-au desfăşurat aceste două manifestări, a avut loc şi o şedinţă a colegiului redacţional internaţional al revistei „Celullose Chemistre and Technology", editată de către Filiala Iaşi a Academiei Republicii Socialiste România. Cu acest prilej s-a examinat activitatea în ultimii doi ani şi s-au propus măsuri corespunzătoare pentru activitatea viitoare a revistei.

Cele două reuniuni au fost completate prin vizitele laboratoarelor Institutului de chimie macromoleculară „P. Poni" al Academiei Republicii Socialiste România, Filiala Iaşi şi a Catedrei de macromolecule naturale şi sintetice a Institutului politehnic „Gh. Asachi" din Iaşi, cu care prilej delegaţii români şi străini au avut schimburi de idei şi experienţe cu cercetătorii şi cadrele didactice ieşene.

A fost organizată şi o expoziţie care a cuprins standuri cu material ilustrativ şi mostre ale unor întreprinderi din domeniul polimerilor şi celulozei. Au participat: uzinele de anvelope „Danubiana" Bucureşti, Combinatul de cauciuc sintetic din oraşul Gheorghe Gheorghiu-Dej, Fabrica de celuloză şi hîrtie „Letea" — Bacău, Combinatul de celuloză şi hîrtie—Suceava, Uzinele de fibre sintetice—Săvineşti, Firma de aparatură electronică Jeolco-Tokio etc.; a existat, de asemenea, şi un stand cu publicaţii ale Centrului de documentare al Ministerului Industriei Chimice şi Petroliere.

Aprecierile elogioase ale participanţilor români şi străini, constatările comitetelor de organizare au ajuns la concluzia că manifestările organizate la Iaşi şi-au atins pe deplin scopul propus.

Aceste manifestări ar trebui organizate şi în viitor cu regularitate, pentru a permite efectuarea periodică a unei treceri în revistă a celor mai noi rezultate obţinute în cercetare din domeniul chimiei macromoleculare şi celulozei din ţara noastră şi de confruntare a acestor rezultate cu cele obţinute în alte ţări, în vederea stimulării continue a unui domeniu de studii care prezintă o deosebită importanţă pentru dezvoltarea industriei chimice româneşti.

**Consfătuirea „Combaterea coroziunii în industria chimică", Braşov, 27—28 noiembrie 1968**

Întrunită la Braşov, consfătuirea „Combaterea coroziunii în industria chimică" fiind organizată de Consiliul Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor, Secţia Chimie, în colaborare cu Comisia de Coroziune a Academiei Republicii Socialiste România şi Ministerul Industriei Chimice, a reunit specialiştii din cele mai reprezentative sectoare ale economiei naţionale: institute şi laboratoare de cercetare, institute de proiectare, uzine, delegaţi ai ministerelor şi institutelor de învăţămînt superior. Simpozionul de coroziune de la Braşov a constituit pentru industria chimică una dintre cele mai bune confruntări de opinii în problemele majore de coroziune. Evidenţierea acestor probleme, discutarea lor într-un cadru atît de larg de specialişti, cum a fost cel întîlnit la consfătuire, precum şi interesul arătat de toţi participanţii în rezolvarea tuturor problemelor discutate, au dovedit încă o dată importanţa care trebuie acordată activităţii de combatere a coroziunii.

Consfătuirea de la Braşov a pus faţă în faţă fabricantul de produse chimice cu cercetătorul în probleme de coroziune şi cu producătorii de materiale anticorosive.

Întîlnirea a avut drept scop să facă o enumerare a principalelor probleme ridicate de coroziune în industria chimică să discute modalitatea rezolvării acestora.

Au fost arătate ca fiind de mare importanţă:

— problema coroziunii apărute în circuitele de răcire cu apă ale instalaţiilor chimice;

— problema coroziunii instalaţiilor de spălare cu MEA a gazelor conţinînd $CO_2$ de la instalaţiile de amoniac;

— problema coroziunii coloanelor de carbonatare din industria sodei;

— problema coroziunii construcţiilor metalice de pe platformele chimice, supuse acţiunii agresive a mediului atmosferic industrial, precum şi problema poluării aerului cu gaze acide;

— problema coroziunii instalaţiilor de neutralizare a apelor reziduale şi canalizarea acestora.

Cercetătorii prezenţi la această consfătuire au analizat pe rînd, prin referatele prezentate, toate problemele de coroziune la care au colaborat cu uzinele în scopul găsirii celor mai eficace metode de rezolvare a acestora, precum şi rezultatele pe care le-au obţinut.

Astfel, în referatul său, prof. dr. A r d e l e a n u (de la Institutul de igienă — Bucureşti), a arătat acţiunea destructivă pe care o au microbacteriile din instalaţiile de răcire cu apă, precum şi metodele potrivite pentru tratarea chimică a circuitelor de răcire cu apă prin adăugare de inhibitori şi biocizi. A rezultat pentru industrie că un sistem de apă netratat, în loc să devină rentabil, poate duce la pagube nebănuite datorite corodării aparatelor şi întreruperilor nedorite în fabricaţie. Referatul a fost completat de informarea făcută de ing. C a r m e n G e o r g e s c u (C.C.S.P., din Municipiul Gheorghe Gheorghiu-Dej, cu referatul „Studii privind folosirea inhibitorilor", prin care arăta, pe baza colaborării cu Institutul Politehnic Bucureşti, catedra de Tehnologie organică şi Institutul de igienă — Bucureşti, rezultatele obţinute în experimentarea diferitelor sisteme de tratare a circuitelor de apă şi frigorifice de pe platformă.

În problema instalaţiilor de spălare gaze cu MEA (Centrul de cercetări chimie fizică al Academiei), prin referatul prezentat de prof. dr. O. R a d o v i c i şi V. S u r d e a n u, s-a ajuns la concluzia că utilizarea în instalaţii de acest tip, a oţelurilor carbon este condiţionată de utilizarea inhibitorilor; oţelurile inoxidabile dau rezistenţă mărită fără inhibitori.

Din colaborarea între uzină şi cercetătorii de la Academie şi ICECHIM, s-a dovedit a fi necesară construirea unei instalaţii de distilare MEA, precum şi trecerea în fază industrială a tratării circuitelor cu inhibitori de metavanadat de sodiu, care a fost experimentat şi a dat rezultate bune în faza de laborator.

Pentru toate aspectele legate de prevenirea şi protecţia anticorosivă a instalaţiilor, au fost discutate metodele şi materialele de vopsire, la care au avut o contribuţie evidentă Fabrica de vopsele „Transilvania" din Oradea şi Fabrica „Anticorosivul" din Bucureşti. Reprezentanţii acestor două întreprinderi, în calitate de producători de materiale anticorosive, au făcut o prezentare a produselor realizate, cu performanţele optime ale acestora, precum şi a domeniilor de aplicare pentru materialele pe care le fabrică.

Uzina „Transilvania" — Oradea are în planul său de realizări, pe lîngă producţia curentă de vopsele anticorosive şi sortimentul de grunduri, lacuri şi emailuri perclorvinilice, a căror aplicare uşoară (şi preţ de cost relativ scăzut) măreşte mai mult succesul rezistenţei la coroziune în diferite medii. Prin sistemul de protecţie cu cimento-perclorvinil s-au obţinut rezultate bune, după doi ani de exploatare, la protejarea unor bazine de neutralizare a apelor acide de la secţia de coloranţi.

Reprezentanţii fabricii „Anticorosivul", una dintre puţinele unităţi producătoare de materiale anticorosive necesare economiei naţionale, au prezentat ultimele realizări în materie de folii, chituri şi adevizi.

Referatele care au prezentat producţia de materiale anticorosive la noi în ţară, au scos în evidenţă progresele obţinute în acest domeniu, dar, dat fiind faptul că nu s-a păstrat acelaşi ritm de dezvoltare ca şi al industriei chimice propriu-zise, materialele anticorosive fabricate nu au putut acoperi necesarul industriei nici calitativ, nici ca sortiment, de multe ori nici cantitativ; organizarea şi dotarea sectorului de producţie de materiale anticorosive devenind un imperativ recunoscut de toţi participanţii la consfătuire.

Ca realizări oarecum noi în domeniul protecţiilor anticorosive, Uzina de Prototipuri şi Utilaj Chimic din Făgăraş a prezentat rezultatele obţinute în emailarea antiacidă a utilajelor; referatele au fost susţinute şi de către beneficiari: Uzina de medicamente — Bucureşti şi Fabrica Terapia — Cluj. Aceeaşi uzină a înscris cîteva succese prin realizarea unor protecţii din poliesteri armaţi.

Toate informaţiile cu privire la materiale şi metode noi de protecţie, care au făcut obiectul unor comunicări, au stîrnit un deosebit interes în mijlocul participanţilor la consfătuire, cu atît mai mult, cu cît, uzinele participante, Uzina de fibre sin-

tetice-Săvineşti, C.I.A. Piatra Neamţ, Uzina de sodă Govora, Uzina de produse sodice-Ocna Mureş, C.C.S.P. din Municipiul Gheorghe Gheorghiu-Dej, C.C. Brazi, au comunicat prin referate sau discuţii experienţa lor care venea în completarea informărilor referitoare la comportarea materialelor.

A fost dezbătută mult problema utilizării corecte a materialelor într-o instalaţie, pentru asigurarea desfăşurării în condiţiile de exploatare prevăzute, fără greutate şi fără întreruperi nedorite. Acest aspect al exploatării la parametrii proiectaţi a stat la baza referatului prezentat de ing. F. Timaru, de la IPRAN, privind "Aspectele tehnico-economice ale problemelor de coroziune,,. O protecţie anticorosivă este economică atunci cînd durata de viaţă a materialului este egală cel puţin cu timpul luat în calcul pentru materialul respectiv. Dacă în primii ani de realizare în ţară şi cu materiale indigene, aspectul acesta a putut fi oarecum neglijat, el se cere tratat cu deosebită atenţie pentru fiecare caz în parte. Materialele nu pot fi utilizate la voia întîmplării şi alegerea lor trebuie făcută pe baza nu numai a tehnicităţii soluţiei, dar şi a economicităţii acesteia. Referatul a fost susţinut pentru partea de protecţie a construcţiilor, de ing. Vescan N., de la I.P.C.F.S.

În cadrul consfătuirii au fost prezentate, de asemenea, referate cu caracter mai general, cu scopul de a arăta specialiştilor din industrie stadiul actual al cercetării în domeniul coroziunii, pe plan mondial.

Astfel, comunicarea prof. dr. O. Radovici privind: "Metode moderne în cercetarea coroziunii metalelor,, a scos în evidenţă gradul de tehnicitate la care se abordează pe plan mondial cercetarea problemelor de coroziune şi metodele moderne care vin în sprijinul definirii obiective a fenomenelor de coroziune. Cu această ocazie a reieşit necesitatea dotării corespunzătoare cu aparatură modernă a centrelor de cercetare lucrînd în acest domeniu, mai ales pentru punctele de lucru care deservesc întreaga industrie.

Legat de aceste colective de cercetare, ca de altfel şi de întreaga activitate de combatere a coroziunii din uzine şi institute, s-a pus problema pregătirii cadrelor de specialişti, problemă tratată în referatul prezentat de conf. dr. Constantin Firoiu, de la Institutul Politehnic Bucureşti.

Rezolvarea cu competenţă a problemelor de coroziune tot mai numeroase şi mai variate, pe care le ridică tehnica actuală, impune formarea cadrelor de specialişti în acest domeniu, lucru care s-ar putea realiza, pe lîngă specializarea autodidactică cea din învăţămîntul superior, prin cursuri de specializare postuniversitară, pe grupe mici de cursanţi şi cu scoatere din producţie pe termene destul de scurte, dar care să permită şi efectuarea unor lucrări de laborator. S-ar crea astfel cadrele de conducere pentru laboratoarele uzinale de cercetare şi pentru colectivele de coroziune ale unităţilor — sau, o altă cale ar fi aceea de a trimite la specializare un număr mic de persoane cu studii superioare, la una din catedrele de învăţămînt superior şi mai ales în laboratoare de înaltă calificare în acest domeniu din ţară sau străinătate. Desigur, problema pregătirii cadrelor se pune pregnant şi la nivelul tehnicienilor şi muncitorilor, deoarece de gradul de calificare al acestor colective de lucru depinde în mare măsură reuşita lucrărilor de protecţie anticorosivă.

Participanţii la consfătuire au dezbătut aspecte variate ale acestui domeniu vast: coroziunea în industria chimică.

Din desfăşurarea lucrărilor prezentate la consfătuirea condusă de ing. A. Constantinescu a reieşit necesitatea iniţierii unor măsuri eficace menite să îmbunătăţească în viitor această activitate şi anume:

— Organizarea comisiilor de coroziune, cu participarea specialiştilor din toate sectoarele de activitate ale economiei naţionale.

— Intensificarea activităţii de cercetare în acest domeniu, asigurîndu-se coordonarea temelor de cercetare pe baza unei tematici care să răspundă etapei de dezvoltare a industriei noastre.

— Considerarea planului de cercetări privind combaterea coroziunii, ca un program prioritar, dîndu-i-se sprijin în asigurarea bazei materiale, a pregătirii şi specializării cadrelor şi susţinerii planului de valorificare a cercetărilor, care au implicaţii în mai multe sectoare ale economiei naţionale.

— Înfiinţarea unui institut de cercetări pentru coroziune, care să fie dotat corespunzător celui mai înalt nivel cunoscut, organizat pe un număr de sectoare de cercetare satisfăcător pentru asigurarea tuturor necesităţilor industriei chimice.

— Extinderea schimbului de experienţă, studii de specializare, şcolarizări pentru lărgirea orizontului tehnico-ştiinţific în domeniul coroziunii a corpului de ingineri şi tehnicieni din întreprinderi.

— Urmărirea şi sistematizarea printr-o evidenţă statistică a fenomenelor de coroziune apărute, pentru a avea în mod centralizat pe economie, pierderile şi posibilitatea de intervenţie corespunzătoare.

— Lărgirea sortimentului de materiale anticorosive metalice şi nemetalice şi înfiinţarea unui sector de fabricare, atît a inhibitorilor cercetaţi şi propuşi de catedra prof. dr. I. Drimuş de la Institutul Politehnic Bucureşti, cît şi de altă proveniență.

— Elaborarea de acte normative, analize speciale şi instrucţiuni pentru lucrările de protecţie anticorosivă.

— Lărgirea sistemului informaţional în acest domeniu de activitate.

Participarea de delegaţi la această consfătuire într-un număr atît de mare, interesul arătat pentru problemele ridicate, cît şi multitudinea aspectelor dezbătute la această consfătuire, dovedesc importanţa problemei şi necesitatea găsirii celei mai potrivite forme de coordonare şi organizare pe plan naţional.

# Tîrgul din Leipzig în anul 1969 anul aniversării Republicii Democrate Germane

Cele două Tîrguri de la Leipzig din anul 1969 vor fi organizate sub semnul celei de-a 20-a aniversări a proclamării Republicii Democrate Germane, care se va sărbători la 7 octombrie 1969. La tîrgul de primăvară, care va avea loc între 2—11 martie, şi-au anunţat participarea 10 000 de firme din 66 de ţări care îşi vor expune mărfurile pe o suprafaţă de aproximativ 350 000 m².

Un bogat program de manifestări organizate de către expozanţi va cuprinde o serie de colocvii, simpozioane internaţionale, precum şi conferinţe de specialitate care vor permite participanţilor la Tîrg să se informeze asupra celor mai noi tendinţe de dezvoltare în diferite domenii ale ştiinţei şi tehnicii.

Numeroasa participare internaţională la Tîrgul de primăvară subliniază interesul de care se bucură Leipzigul în cei 20 de ani de la constituirea Republicii Democrate Germane.

Expozanţii din R.D.G. vor prezenta la Tîrgul de primăvară un sortiment bogat de produse, care vor demonstra rezultatele pozitive ale politicii economice a Republicii Democrate Germane şi perspectivele ei economice. Înalta capacitate economică şi tehnico-ştiinţifică se va reflecta în primul rînd prin exponatele tehnice cuprinse în mare măsură în grupe complexe de destinaţie. Maşini destinate industriei alimentare sau ale industriei textile vor fi prezentate în numeroase cazuri în cadrul unor instalaţii de fabricaţie complete. Aparatele medicale vor alcătui instalaţii complete de clinică. Instalaţiile pentru prelucrarea informaţiilor vor fi prezentate împreună cu sistemele de automatizare ale procesului de producţie.

Participarea aproape a tuturor ţărilor socialiste, în expoziţii de specialitate va demonstra potenţialul economic al statelor socialiste. Uniunea Sovietică va fi cel mai mare expozant străin ocupînd o suprafaţă de 13 000 m², dintre care 4 000 m² vor fi rezervaţi numai produselor industriei electrotehnice şi electronice. De asemenea, şi-au anunţat participarea expozanţi din numeroase ţări în curs de dezvoltare ca şi din majoritatea ţărilor capitaliste, prin numeroase firme de prestigiu.

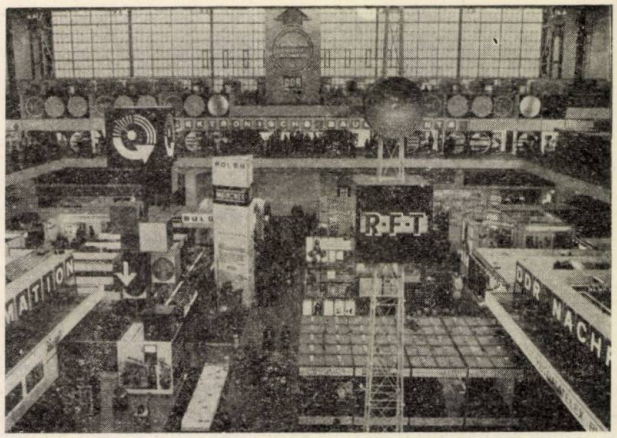
În vederea atragerii unui număr cît mai mare de vizitatori şi cumpărători, Oficiul Tîrgului de la Leipzig a organizat conferinţe de presă în 40 de state.

## NOI ASPECTE ALE TÎRGULUI DE LA LEIPZIG

Tîrgurile de la Leipzig din cursul anului 1969 vor fi caracterizate şi prin alte aspecte care vor contribui la o raţionalizare a tranzacţiilor din cadrul tîrgului.
În acest sens au intervenit următoarele transformări:
— La Tîrgul de toamnă vor participa, cu un sortiment complet, în domeniul chimiei, al vehiculelor rutiere, al industriei mobilei şi al maşinilor de prelucrat lemnul, iar la Tîrgul de Primăvară numai cu oficii comerciale.

## PARTICIPAREA REPREZENTATIVĂ A ŢĂRILOR SOCIALISTE

Statele socialiste vor participa la Tîrgul de primăvară de la Leipzig în mod reprezentativ. Maşini unelte, instalaţii complete, utilaje pentru industria petrolieră, maşini de înaltă productivitate pentru industria alimentară şi poligrafică, ca şi machete de uzine siderurgice sînt doar cîteva din exemplele acestei impresionante expoziţii.
Participarea R.P. Polonă va fi marcată de un mare centru de expoziţii şi informaţii ocupînd o suprafaţă de 1 500 m². Dintre exponate se menţionează instalaţii ale industriei chimice, electrice şi electronice, maşini-unelte, instalaţii de turnătorie şi miniere ca şi instalaţii pentru industria alimentară.
Un loc important în sortimentul de mărfuri expuse de către R.P. Ungară îl ocupă instalaţiile chimice, maşini-unelte, utilaje pentru industria textilă şi alimentară, aparate de măsurat şi telecomunicaţii, maşini agricole şi tractoare.
Pentru prima dată, Ungaria expune maşini pentru prelucrarea materialelor plastice şi pentru confecţionat încălţăminte.
Republica Socialistă Cehoslovacia va fi prezentă cu 30 de standuri specializate. Ponderea o prezintă maşini şi utilaje precum şi produse ale industriei metalurgice. În afară de mărfurile clasice ca maşini unelte şi textile, aparate pentru telecomunicaţii şi măsurat, instalaţii poligrafice, aparate medicale, maşini agricole, tractoare şi pompe se vor expune şi instalaţii industriale complete, precum şi motoare Diesel.
Participantă consecventă la această importantă manifestare economică din „cetatea tîrgurilor" România, se va alinia şi la actuala ediţie în rîndul ţărilor expozante. De astă dată, întreprinderile de comerţ exterior româneşti vor fi prezente cu o expoziţie desfăşurată pe o suprafaţă de circa 600 m² spaţiu interior şi 300 m² spaţiu descoperit, în standurile noastre urmînd a fi expuse o variată gamă de produse industriale, îndeosebi maşini şi utilaje, materiale de construcţie, produse alimentare. Întreprinderea „CHIMIMPORT" va fi prezentă cu un birou comercial.
Un punct de atracţie al expoziţiei româneşti îl va constitui „şantierul petrolier" amenajat de „Industrialexport" în sectorul D III al tîrgului. Şantierul cuprinde ca principale exponate trei instalaţii de prevenire a erupţiilor, orizontale de 7" × 350, 9" × 700 şi 14" × 350 cu comenzi hidraulice automatizate. Tot aici vor fi expuse un agregat de cimentare tip ACF-700 pentru presiuni de 700 kgf/cm² montat pe un camion, precum şi un cazan pentru apă Gama 2C-cal.
„Şantierul petrolier" este aşteptat cu mult interes de către specialiştii din R.D. Germană, ştiut fiind că aceştia acordă multă atenţie importului de utilaj petrolier din România. O însemnată pondere în cadrul expoziţiei o vor deţine maşinile şi utilajele prezentate de „MAŞINIEXPORT".
În hala 16 vor fi expuse maşini-unelte de mare productivitate între care freza portal FP-630 una din cele mai recente realizări ale industriei de specialitate, strungul carusel SC-1 600, strungul paralel SN 400/1 500 P, maşini de găurit etc. În aceeaşi hală



*Un aspect al Tîrgului de la Leipzig*

„Maşiniexport" mai prezintă o selecţie de transformatori de forţă, servomotoare, micromotoare, electromotoare, maşini de tricotat, armături, aparate de radio, biciclete etc. De asemenea, pe terenul descoperit din sectorul D III vor fi expuse maşini de construcţie şi bascule.
Binecunoscute pe piaţa R.D. Germană tractoarele româneşti vor fi prezente la Leipzig prin tipurile U-650 pe pneuri şi S-650 pe şenile, acesta din urmă în agregat cu un buldozer şi prevăzut cu scarificator, încărcător frontal şi inversar. Desfăşurînd o forţă de tracţiune de peste 4 000 kgf, tractorul S-650 poate fi utilizat pe terenuri în pantă pînă la 17° realizînd un randament superior în lucrările dificile, pe şantierele de construcţie în agricultură, în exploatări forestiere.
Gama de exponate tehnice o completează standul „Metalimport" care prezintă electrozi de sudură, cabluri, oţel aluminiu, funii de aluminiu.
O amplă colecţie de mostre de materiale de construcţie este prezentată în standurile „Mineralimportexport" şi „Artizanat" care expun: cimenturi, minereuri, articole din materiale plastice, geamuri, produse refractare, abrazive şi respectiv bentonite, calcite, dale de mozaic, profile PVC, covoare de cauciuc etc.
Fără expunere de mostre, întreprinderea Chimimport este prevăzută la tîrg cu un birou comercial. Este semnificativă această prezenţă dacă se ţine seama că R.D. Germană se situează pe locul al II-lea în comerţul românesc de produse chimice.
Industria chimică din România, furnizează firmelor din R.D. Germană clorură de aluminiu, negru de fum, celuloză, uleiuri eterice, anvelope, clor lichid.
România importă la rîndul său importante cantităţi de chimicale din R.D.G. între care: ceară montană, schimbători de ioni, catalizatori, chimicale foto, îngrăşăminte potasice şi altele.
Prefaţînd tradiţionala expoziţie din cadrul tîrgului de bunuri de consum din toamnă, întreprinderile de comerţ exterior Prodexport, Fructexport, Conservexport, Romagricola, şi Agroexport prezintă în standurile rezervate la Untergrundmesse Halle un bogat sortiment de produse agroalimentare şi specialităţi culinare.

## „CINE LIVREAZĂ CE ?"

A 32-a ediţie a publicaţiei "Cine livrează ce ?" s-a publicat de către Oficiul de Tîrguri din Leipzig în luna Decembrie. Ea conţine o prezentare a produselor de circa 8 000 de întreprinderi producătoare din RDG. Un capitol special cuprinde o expunere asupra celor mai importante întreprinderi de comerţ exterior şi interior din RDG.

# Am reținut

# pentru dumneavoastră...

**Un interesant proces de cooperare în valorificarea superioară a gazului metan îl constituie fabricarea acetatului de vinil.** Prin oxidarea parțială a gazului metan se obține acetilena și o serie de gaze subsidiare care sînt folosite la fabricarea metanolului. Cu ajutorul oxidului de carbon, metanolul este trecut în acid acetic care este adiționat la acetilenă formînd acetatul de vinil monomer, valorificînd astfel pe o aceeași platformă industrială toate gazele secundare ce rezultă de la fabricarea acetilenei. Pornind de la aceste premize în S.U.A. au fost date în funcțiune, în cadrul unui complex petrochimic, instalațiile enumerate, a căror descriere succintă este următoarea:

Instalația de acetilenă folosește procedeul B.A.S.F. în care oxidarea parțială a gazului metan are loc cu oxigen pur la temperatura de 1 482°C cu un timp de contact de 0,003 s. Acetilena este răcită imediat ce se formează întrucît menținută o perioadă de timp mai îndelungată se descompune. Gazul metan și oxigenul cu o concentrație minimă de 98% sînt încălzite separat la temperatura de 604°C și introduse sub presiunea de 0,7 at pe la partea superioară a arzătorului în difuzorul acestuia în care are loc un proces de amestecare foarte bun. Gazele astfel amestecate trec prin blocul arzătorului și ard dedesubtul acestuia. La numai cîțiva centimetri de zona de ardere, dedesubtul acesteia, gazele sînt răcite cu un jet puternic de apă, care coboară temperatura gazelor cu 1 371 la 85°C. Gazele sînt răcite apoi în continuare într-o coloană cu umplutură.

Prin piroliză rezultă și o cantitate de negru de fum — circa 2,5 moli % față de gazul natural — care este reținut parțial în apa de răcire — circa o treime — și restul într-un filtru uscat. După purificare, gazele rezultate conținînd 8% vol. acetilenă sînt din nou răcite și comprimate cu ajutorul unui compresor centrifugal la 11,6 at și trimise în instalația de recuperare a acetilenei.

Acetilena se separă cu ajutorul unui solvent selectiv în coloane de absorbție și desorbție în care se obține o acetilenă cu un conținut minim de 99,8%. Randamentul în acetilenă față de cantitatea de carbon conținută în gazul natural utilizat este de 30,4% față de 33,3% cît ar fi trebuit să rezulte teoretic. Diferențele se datoresc formării de negru de fum (1%), hidrocarburilor acetilenice superioare (0,74%) benzenului și omologilor acestuia (1,19%).

Principalii indicatori ai unei uzini de acetilenă cu o capacitate de producție de 295 t/zi sînt următorii pe tona de acetilenă:

| | |
|---|---|
| — gaze naturale cu o putere calorică = 8 445 kcal/m³ | 6 000 m³ |
| — oxigen, ca $O_2$ de 100%, de puritate minimă 95% | 4,9 t |
| — energie electrică | 1 830 kWh |
| — apă de răcire recirculată | 370 m³ |
| — apă de completare | 38 m³ |
| — abur de 3,5 at | 5,25 t |
| — aer | 188 m³ |
| — azot | 188 m³ |
| — solvent | 4,05 kg |
| — cocs | 2,3 kg |
| — acid sulfuric | 120 kg |
| — hidroxid de sodiu | 3 kg |

Instalația debitează pentru fiecare tonă de acetilenă produsă:

| | |
|---|---|
| — apă de condens | 3,4 t |
| — abur de 10,5 at | 1,01 t |
| — gaze subsidiare la 4,56 at cu 2 729 kcal/m³ | 9 850 m³ |

Compoziția acestor gaze în % vol, este următoarea:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $H_2$ | 61,53 | $C_2H_4$ | 0,32 |
| CO | 28,50 | $C_2H_2$ | 0,10 |
| $CH_4$ | 4,32 | $N_2 + A$ | 1,12 |
| $CO_2$ | 3,78 | $O_2$ | 0,33 |

O instalație de oxigen cu o producție de 725 t/zi funcționează cu următorii indicatori, exprimați pe tona de oxigen:

| | |
|---|---|
| — energie electrică | 460 kWh |
| — apă de răcire în recirculare | 42,3 m³ |
| — aer | 37,3 m³ |

Gazele subsidiare rezultate în instalația de acetilenă nu pot fi utilizate ca atare în sinteza metanolului datorită conținutului relativ redus în hidrogen al acestora. De aceea, acestea după ce sînt supuse unei purificări prealabile sînt amestecate cu un amestec de gaze de completare bogate în hidrogen. Purificarea gazelor subsidiare constă dintr-o spălare prealabilă cu apă pentru eliminarea oricăror urme de amoniac, și apoi din hidrogenarea acetilenelor și a olefinelor în prezența unui catalizator de paladiu. În gazele de completare raportul $H_2/(2CO+3CO_2)$ este de 1,10—1,20 și de 2,20—2,25 în gazele care intră în coloana de sinteză, acestea din urmă fiind formate din gazele de completare și gazele de recirculare.

Gazele de completare sînt trecute printr-un compresor centrifugal cu cinci compartimente de la presiunea de 7,5 la 350 at și amestecate în ultimul compartiment cu gazele de recirculare. După ce ies din compresor aceste gaze trec printr-un filtru și sînt introduse într-o coloană de sinteză care conține patru straturi de cromit de zinc, separate prin zone de răcire cu gaze reci. Catalizatorul funcționează la temperatura de 371°C și la presiunea de 354,5 at.

Randamentul de transformare a oxidului și bioxidului de carbon în metanol, este cuprins între 95 și 98% la o trecere.

După ieșirea din coloana de sinteză gazele sînt răcite pentru condensarea metanolului care este evacuat la presiunea de 2,8 at. Gazele sînt spălate în continuare cu apă pentru recuperarea vaporilor de metanol.

Metanolul brut conținînd acetonă, aldehide, amine, etanol și alcooli superiori, care totalizează împreună sub 2% din cantitatea de metanol brut, este purificat în prealabil prin tratare cu o soluție apoasă de permanganat de potasiu. După filtrare, metanolul brut este neutralizat cu hidroxid de sodiu și apoi introdus în două coloane de fracționare.

În prima coloană are loc distilarea extractivă a apei cu acetonă, iar în a doua, separarea metanolului de 99,85—99,95% de alcoolii superiori.

O instalație de metanol cu o capacitate de producție de 40 t/zi prezintă următorii indicatori raportați la tona de metanol:

| | |
|---|---|
| — gaze subsidiare de la acetilenă | 278 moli |
| — gaze naturale | 1,74 miliarde kcal |
| — abur de 42 at | 320 kg |
| — energie electrică | 7,8 kWh |
| — apă de răcire în recirculare | 325 m³ |

Metanolul rezultat poate fi trecut în acid acetic cu ajutorul oxidului de carbon în prezența iodurii de cobalt. Amestecul $CO/CH_3OH$ trebuie să fie în raport de 1,5:1. Reacția decurge la temperaturi de 250—260°C și la presiuni de 650—700 at. În coloana de sinteză în care cei doi reactanți sînt foarte intim amestecați, temperatura se reglează prin gradul de preîncălzire al reactanților. Masa de reacție rezultată din reactor este separată într-o fracțiune lichidă conținînd acid acetic și oxid de carbon nereacționat care este recirculat în reactor. Acidu

acetic brut avînd o concentrație de 40—42% este supus purificării într-o instalație de distilare, obținîndu-se un acid cu o concentrație de minimum 99,85% și cu un conținut maxim în acid formic de 0,03% și în esteri de maximum 0,02%. Randamentul în acid acetic față de metanol este de 89—90% și de circa 60% față de oxidul de carbon.

Acidul acetic rezultat poate fi utilizat la fabricarea acetatului de vinil monomer prin adiția la acetilenă la 180°C în prezența acetatului de cadmiu-mercur-zinc pe suport de cărbune activ. Reacția decurge în fază de vapori, raportul molar între cei doi reactanți $C_2H_2/CH_3COOH$ fiind optim de 4/1. Randamentul în acetat de vinil față de acidul acetic este de circa 80% la o trecere. Acetatul de vinil rezultat din reacție este separat prin răcire de gazele de reacție și apoi supus distilării în două coloane, prima pentru fracțiunile mai ușoare și a doua pentru separarea acetatului de vinil monomer de acidul acetic nereacționat. Pe ansamblul instalației, randamentul în acetat de vinil față de acidul acetic folosit este de 95%, iar față de acetilenă de 98%, monomerul rezultînd cu o puritate de 99,8%.

Metodele descrise au fost industrializate în S.U.A. de Chemico, care publică următoarele estimări cu privire la prețul de cost al unor astfel de instalații în condițiile acestei țări:

| | |
|---|---|
| — o instalație de acetilenă de 295 t/zi .. | 14 mil. dolari |
| — două uzini de oxigen de 725 t/zi | 8,750 mil. dolari |
| — o uzină de metanol de 408 t/zi cu gaze subsidiare de la acetilenă.... | 7 mil. dolari |
| — o uzină de metanol de 725 t/zi cu gaze subsidiare de la acetilenă .. | 9,5 mil. dolari |
| În comparație cu: | |
| — o uzină de metanol de 725 t/zi cu gaze naturale ..... | 13,25 mil. dolari |
| — o uzină de metanol de 408 t/zi cu gaze naturale ..... | 8,9 mil. dolari |

**Alegerea celor mai potrivite tipuri de compresoare pentru instalațiile de sinteza amoniacului** constituie una dintre problemele cele mai importante pentru titularii de investiții care doresc să realizeze noi instalații cu o rentabilitate cît mai bună. Dintre soluțiile constructive folosite la utilajele pentru comprimarea gazelor de sinteză, în prezent se crează o adevărată competiție între compresoarele cu piston cu cilindrii opuși de tip boxer și compresoarele centrifugale. Pînă acum doi ani, studiile comparative efectuate cu privire la alegerea celor mai potrivite compresoare pentru sinteza amoniacului au delimitat destul de clar domeniul de utilizare a fiecăruia dintre tipurile de compresoare enumerate în sensul că pentru instalații cu capacități sub 600 t/zi, erau avantajoase compresoarele de tip boxer în timp ce pentru instalații cu capacități de peste 600 t/zi amoniac, avantajoase apăreau compresoarele centrifugale. Această concluzie, ce apărea foarte netă la un moment dat, a devenit în ultimul timp mai puțin fermă, datorită atît perfecționărilor constructive aduse ambelor tipuri de compresoare, cît și progreselor realizate în ceea ce privește performanțele catalizatorilor, proiectarea reactoarelor pentru sinteza amoniacului și îmbunătățirea randamentului termic al instalațiilor.

Studiile comparative între cele două tipuri de compresoare efectuate în ultimul timp, au luat în considerație toți factorii enumerați, precum și experiența căpătată în exploatarea pe scară din ce în ce mai largă a compresoarelor centrifugale în ultimii ani, așa încît, concluziile ce se pot trage în prezent sînt mai corecte decît cele stabilite acum doi ani.

Compresoarele centrifugale sînt capabile să vehiculeze cantități foarte mari de gaze, ceea ce permite folosirea unui singur agregat în instalații cu capacități foarte mari. De asemenea, trebuie subliniat ca avantaj faptul că în comparație cu compresoarele de tip Boxer, compresoarele centrifugale ocupă un spațiu mult mai mic și fundații corespunzător mult mai reduse. Compresoarele de tip boxer prezintă și dezavantajul creării unor vibrații comparativ foarte puternice în fundații, cu toate că în prezent s-au făcut progrese deosebit de importante în proiectarea și execuția acestora pentru reducerea la minimum a vibrațiilor. Un alt dezavantaj al compresoarelor de tip boxer îl constituie faptul că acestea trebuie unse, urmele de ulei ce impurifică gazele comprimate putînd duce în cazul sintezei amoniacului la otrăvirea catalizatorului.

Pe de altă parte trebuie să se țină seamă și de faptul că prețul de cost al reparațiilor compresoarelor cu piston este mult mai mic decît cel al celor centrifugale, deși din experiența relativ redusă ce există pînă în prezent pe plan mondial compresoarele centrifugale prezintă rare opriri pentru reparații. Prima instalație de amoniac în care s-a introdus în anul 1963 un compresor centrifugal pentru prima treaptă de compresie și un compresor de tip Boxer pentru faza finală a fost pusă în funcțiune la Texas în S.U.A.

Compresoarele centrifugale prezintă unele dezavantaje importante ca:

— limitarea presiunii maxime de lucru sub cea atinsă de compresoarele cu piston;

— limitarea cantităților de gaze pe care le poate comprima la un volum minim sub care nu se poate atinge presiunea de regim;

— limitarea debitelor de gaze și, deci, a capacității compresorului la un minimum sub care compresorul nu se poate realiza din punct de vedere constructiv.

Din aceste puncte de vedere, compresorul de tip Boxer este mult mai flexibil, iar randamentul acestuia este cu 5—10% mai mare decît cel al compresorului centrifugal, în funcție de mărimea acestuia.

Din toate aceste aspecte, concluziile privind utilizarea compresoarelor la instalații de mărimi limite apar destul de clare, în sensul că la instalațiile mici și de presiuni mari este evidentă utilizarea compresoarelor cu piston, iar la instalațiile cu capacități foarte mari și cu presiuni de lucru reduse a compresoarelor centrifugale. În zona de instalații cu capacități medii alegerea compresoarelor este mai dificilă. În prezent în S.U.A., capacitatea minimă a instalației care utilizează compresoare centrifugale este de 600 t/zi și tinde să scadă la 450 t/zi. În Anglia, ICI preconizează, de asemenea, utilizarea de compresoare centrifugale la instalații de 450 t/zi. În alte țări, instalațiile cu capacități de producție de 600 t/zi folosesc compresoare cu piston.

Prețul de cost al unui compresor centrifugal este mai redus decît cel al unuia cu pistoane cu o capacitate echivalentă, însă înlocuirea acestora din urmă cu primele implică reducerea presiunilor de lucru de la 300... 400 at, la maximum 210 at, ceea ce are ca efect reducerea echilibrului de conversie de la 25% la 10—15%. Pe de altă parte acționarea compresoarelor cu piston cu turbină cu abur produs chiar în instalație permite o reducere a cheltuielilor de comprimare și o mare flexibilitate în instalații. Firma Uhde a realizat în acest sens două instalații de cîte 600 t/zi cu compresoare cu piston acționate cu turbine cu abur. Deși investițiile sînt comparativ ceva mai mari decît în cazul unor compresoare centrifugale, cheltuielile de exploatare sînt avantajoase datorită valorificării căldurilor de reacție. Se apreciază însă că pentru mărirea unor astfel de instalații la 1 000 t/an, fiind necesară introducerea unui al doilea compresor, costul total al compresiei devine necompetitiv.

Majoritatea instalațiilor dotate cu compresoare centrifugale funcționează la presiuni sub 210 at. Recent însă, Nuovo Pignone în Italia și Clark Bros în S.U.A. au construit compresoare centrifugale care merg pînă la 350 at., de asemenea, Nuovo Pignone a construit pentru Norsk Hydro pentru instalația de la Heroya un compresor centrifugal cu presiune de lucru de 280 at. Costul relativ ridicat al compresoarelor centrifugale se datorește și faptului că toate agregatele construite pînă în prezent au fost proiectate după specificațiile beneficiarilor fără să se treacă la folosirea unor subansamble standardizate.

Pentru instalațiile de amoniac cu capacități medii, respectiv între 400 și 600 t/zi, alegerea celui mai indicat tip de compresor depinde în mare măsură de condițiile locale ale instalației respective, și anume, de costul utilităților și de durata de amortizare a investiției. În unele cazuri, ținînd-se seama de factorii amintiți poate apare avantajoasă folosirea unui compresor centrifugal pentru comprimarea inițială a gazelor și a unui compresor cu pistoane pentru comprimarea finală. Valorificarea aburului din proces poate să facă interesantă utilizarea turbinelor cu abur pentru acționarea compresoarelor deși costul acestora este aproape dublu față de cel al electromotoarelor. În cazul energiei electrice ieftine obținută în hidrocentrale, acționarea electrică apare mai avantajoasă. În India s-a elaborat în anul 1966 un studiu tehnico-economic din care a rezultat, conform figurii 1, domeniile de utilizare ale celor două tipuri de compresoare pentru o instalație de amoniac de 600 t/zi în funcție de costul aburului și al energiei electrice.

În ceea ce privește influența perioadei de amortizare, pentru o instalație cu aceeași capacitate, este de semnalat faptul că dacă această perioadă este limitată la trei ani, apare rațională utilizarea compresoarelor centrifugale, în timp ce dacă durata de

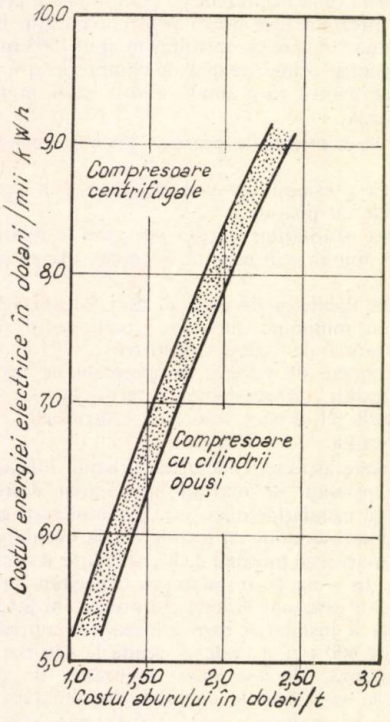



Fig. 1.

amortizare se extinde la cinci ani, apare avantajoasă utilizarea compresoarelor cu piston.

Necesitatea asigurării unui personal cu înaltă calificare în întreținerea și repararea compresoarelor centrifugale în raport cu cele cu piston face ca în țările în curs de dezvoltare cheltuielile de întreținere să fie mai mari decît în cazul compresoarelor cu piston, aceste valori fiind inverse în țările industrializate din Europa și în S.U.A.

Din studiile comparative publicate rezultă în mod evident că compresoarele cu piston nu sînt depășite atîta vreme cît nu se pot realiza compresoare centrifugale de debite mai mici și presiuni mai mari.

**Industria de oxosinteză** a cunoscut în ultimii doi ani o puternică dezvoltare cu toate că previziunile mai vechi erau îndeajuns de reținute cu privire la perspectiva oxosintezei. Astfel, în S.U.A., capacitatea de producție instalată a atins în anul 1967 la 440 000 t, urmînd a crește pînă în anul 1970 la 800 000 t. Consumul de produse de oxosinteză care a atins în această țară 420 000 t în anul 1967 se întrevede a crește pînă la sfîrșitul acestui deceniu la 600 000 t. Deși există un excedent de capacitate de producție, care și în viitorul apropiat se menține, acest lucru nu are urmări asupra nivelului prețurilor produselor de oxosinteză.

Dintre produsele de oxosinteză, în această țară, 2-etilhexanolul ocupă primul loc cu o producție totală de circa 160 000 t în anul 1967, ceea ce reprezintă aproape 40% din producția totală de produse de oxosinteză. Din cele 160 000 t de 2-etilhexanol realizate, trei sferturi sînt utilizate la fabricarea plastifianților (dioctilftalatul), 6% sînt utilizate la fabricarea 2-etilhexilacrilatului și circa 16% sînt destinate exportului.

Alcoolii superiori de tipul $C_{10}$ și $C_{13}$ reprezintă circa 27% din produsele de oxosinteză și sînt folosiți practic integral la fabricarea de plastifianți.

Butanolul, un alt produs de bază al industriei de oxosinteză, a devenit în prezent un solvent principal în industria lacurilor, în industria farmaceutică și în cea de adezivi ai uleiurilor. În țările din vestul Europei și în Japonia creșterea capacităților de producție din ultimii doi ani marchează un ritm de dezvoltare tot atît de susținut al industriei de oxosinteză ca și în S.U.A. După unele estimări, numai țările din vestul Europei singure dețineau la sfîrșitul anului 1968 o capacitate de producție de peste 800 000 t/an, ceea ce reprezintă dublul producției de produse de oxosinteză din S.U.A. din anul 1967. După S.U.A., dintre țările capitaliste, R. F. a Germaniei ocupă locul doi în ceea ce privește capacitatea instalată de oxosinteză cu un nivel de 350 000 t/an. Locul trei este ocupat de către Anglia cu o capacitate instalată de 190 000 t/an din care 20 000 t într-o instalație și 170 000 t/an într-o altă instalație. Franța va dispune, ținînd seama de instalațiile ce urmează a fi puse în funcțiune în anul 1969, de o capacitate instalată de 150 000 t/an ocupînd astfel locul al patrulea. Italia dispune de două instalații cu o capacitate totală de 65 000 t/an, Austria de o instalație cu o capacitate de 45 000 t/an ce urmează a fi pusă în funcțiune în cursul anului 1969, iar Olanda de o instalație de 25 000 t/an. În Japonia, care dispune la nivelul anului 1968 de o capacitate totală instalată de 55 000 t/an, se construiesc în anii 1969—1970 trei noi instalații cu o capacitate totală de circa 90 000 t/an produse de oxosinteză.

Instalații noi de oxosinteză ce urmează a fi puse în funcțiune în același interval figurează și în Spania și Suedia.

În țările socialiste industria de oxosinteză a început să se dezvolte, de asemenea, într-un ritm susținut. Primele instalații au fost realizate în Uniunea Sovietică, în R. P. Polonă și în R. D. Germană. Pe baza tehnologiei pusă la punct în U.R.S.S., s-a construit și pus în funcțiune în R. P. Ungară o instalație de oxosinteză, iar pe baza procedeelor puse la punct în R. P. Polonă, se construiește în Bulgaria o instalație cu o capacitate de producție de 30 000 t/an. În R. S. Cehoslovacă în anul 1967 s-a construit o instalație de oxosinteză cu o capacitate de producție de 20 000 t/an pe baza procedeului Mitsubishi.

Țara noastră deține, de asemenea, o instalație de oxosinteză construită după procedeul Udhe.

**În anii din urmă industria chimică polonezā** a cunoscut o importantă dezvoltare. În comparație cu indicele mediu de creștere anuală a producției, planificat la 12,5%, volumul producției industriei chimice din R. P. Polonă a crescut cu 13,3% în anul 1966, cu 13,9% în anul 1967 și cu 16,8% în primul semestru al anului 1968. În cursul actualului plan cincinal industria chimică ocupă în R. P. Polonă un loc important, 20% din volumul total al investițiilor acordate industriei, fiind acordat industriei chimice.

În perioada anilor 1965—1970 industria chimică din R. P. Polonă urmează să își dubleze volumul producției, de la 65 miliarde zloți în anul 1965 la 128 miliarde zloți în anul 1970. În această perioadă se dezvoltă cu precădere producția produselor chimice necesare agriculturii, producția de materiale plastice și fibre sintetice și producția de medicamente.

Ponderea producției industriei chimice în cadrul întregii producții industriale a crescut de la 8,8% în anul 1967 la 9,6% în primul semestru al anului 1968. În comparație cu primul semestru al anului 1967, în primul semestru al anului 1968 producția de acid sulfuric a crescut cu 9,2% atingînd 646 900 t, cea de carbonat de sodiu cu 14,8% atingînd 151 200 t, cea de clor cu 30,5% atingînd 83 900 t, cea de amoniac cu 13,1% atingînd 451 700 t, cea de îngrășăminte cu azot cu 28,2% atingînd 367 000 t, cea de îngrășăminte cu fosfor cu 21,3% atingînd 234 000 t, cea de materiale plastice cu 29,5% atingînd 96 100 t, iar cea de fibre chimice cu 31,1% atingînd 60 500 t. Dintre acestea producția de fibre sintetice a atins în primul semestru al anului 1968, 19 800 t ceea ce reprezintă o creștere de 20% față de aceeași perioadă a anului 1967.

În primul semestru al anului 1968, producția de zinc a crescut cu 1% atingînd 98 600 t, cea de cupru electrolitic a crescut cu 4,7% atingînd 22 100 t, iar cea de aluminiu a crescut cu 5,3% atingînd 47 800 t.

În ceea ce privește producția de îngrășăminte cu azot, Polonia ocupă locul opt pe plan mondial, urmînd ca pînă în anul 1970 producția să crească în continuare la 1 180 000 t N. Dezvoltarea producției de îngrășăminte cu azot, care a început pe scară largă încă din anul 1954, a culminat cu construirea marelui Combinat de la Pulawy în anul 1962, la realizarea căruia au participat o serie de firme străine ca VOEST, Haldor Topsoe, Simon Carves, Didier, Kaltenbach, întregul combinat funcționînd pe bază de gaze naturale furnizate de către Uniunea Sovietică. Pe această platformă industrială funcționează cinci linii de amoniac cu o capacitate zilnică de 300 t fiecare și sînt în curs de montaj alte trei linii cu o capacitate zilnică de 500 t fiecare, așa încît capacitatea finală a acestei platforme va atinge 3 000 t/zi amoniac.

La Wloclawek sînt în curs de construcție două linii de amoniac cu o capacitate de producție zilnică de 750 t fiecare contractate cu ENSA, două linii de acid azotic cu o capacitate de producție de 900 t/zi, precum și o instalație de azotat de amoniu cu o capacitate de producție de 800 000 t/an.

În ceea ce privește producția de îngrășăminte cu fosfor, pentru care rocile fosfatice se importă din Tunis, nivelul producției prevăzut pentru anul 1970 este de 720 000 t.
Producția de acid sulfuric care a atins în anul 1967 1,2 mil. t este prevăzută a crește la 2,1 mil. t pînă în anul 1970. La Machow a fost dat în funcțiune o instalație de superfosfat, de 300 000 t/an, iar în anii 1969—1970 urmează să fie dat în funcțiune o nouă instalație cu o capacitate de producție de 400 000 t/an. La Police se construiește cu ajutorul firmei Dorr Oliver o instalație de superfosfat triplu cu o capacitate de producție de 280 000 t/an din care prima etapă de 140 000 t/an urmează a fi dată în funcțiune în anul 1969.
Producția de materiale plastice a atins în anul 1967—40 000 t clorură de polivinil, 16 000 t polietilenă, 10 000 t polistiren și 27 000 t fenoplaste. La nivelul anului 1970 producția de clorură de polivinil singură va atinge 120 000 t. Producția de polietilenă va atinge 30 000 t în anul 1970 la Combinatul de la Blachownia și 14 000 t la Combinatul de la Plock. Producția de polistiren va atinge în același an 20 000 t.
În ceea ce privește cauciucul sintetic, în anul 1970 se prevede darea în funcțiune a unei uzini de cauciuc polibutadienic cu o capacitate de producție de 75 000 t/an prin procedeul Houdry. Această uzină urmează a fi construită cu concursul firmelor engleze Babcock-Wilcox și Catalitic U.K.
Producția de fibre chimice a atins cifra de 116 000 t în anul 1967, din care 33 800 t au reprezentat fibrele sintetice. La nivelul anului 1970 producția de fibre chimice urmează să atingă 158 600 t din care fibrele sintetice 63 300 t. Dintre acestea, 44,7% respectiv 28 300 t vor reprezenta fibrele poliamidice, 36,3% respectiv 23 000 t vor reprezenta fibrele poliesterice și 19% respectiv 12 000 t o vor reprezenta fibrele poliacrilice.
Producția industriei de medicamente a sporit de la 4,5 miliarde zloți în anul 1962 la 8,7 miliarde zloți în anul 1967, urmînd să atingă 10,3 miliarde zloți la nivelul anului 1970.
Industria de medicamente poloneză acoperă în prezent 94% din necesarul de medicamente intern. Exportul de medicamente a sporit de la 815 mil. zloți în anul 1966 la peste un miliard de zloți în anul 1967.
Industria de medicamente din R. P. Polonă a reprezentat în anul 1967, ca volum de producție 8,7% din volumul producției întregii industrii chimice, iar în ceea ce privește exportul produselor chimice, medicamentele au reprezentat 25% din volumul acestuia.

**Industria chimică din R. P. Ungară** a cunoscut în ultimii ani o dezvoltare considerabilă. Cu toate distrugerile provocate acestei industrii în cursul celui de-al doilea război mondial, în anul 1947 ea a reușit să atingă nivelul producției din anul 1938 ca urmare a eforturilor depuse pentru reconstrucție. În perioada primului plan cincinal (1950—1954) producția industriei chimice a crescut cu 222,2%, față de indicele mediu de creștere al întregii industrii grele care a atins 188,2%. Luînd ca bază anul 1949, producția industriei chimice anorganice a reprezentat în anul 1954 247,2%, cea a industriei chimice organice 255,6%, cea a cauciucului 288,3%, iar industria de medicamente 494,5%. Paralel s-a dezvoltat și industria de materiale plastice.
În perioada celui de-al doilea plan trienal industria chimică din R. P. Ungară a cunoscut o nouă creștere importantă, în anul 1960 producția acestei ramuri fiind cu 71,7% mai mare decît în anul 1957. În această perioadă volumul investițiilor acordate industriei chimice a atins 2,8 miliarde forinți, industria de îngrășăminte și de materiale plastice ocupînd un loc important. În această perioadă a intrat în funcțiune Combinatul chimic de la Borsod, Combinatul chimic de la Tisa și o instalație de superfosfați de 150 000 t/an în cadrul Uzinelor chimice de la Budapesta.
În cel de-al doilea plan cincinal (1961—1965) producția industriei chimice din R. P. Ungară a crescut de peste două ori depășind astfel ritmul de dezvoltare al întregii industrii. În anul 1965 s-au produs de peste 2,5 ori mai multe îngrășăminte, de peste două ori mai multe insecticide, de trei ori mai multe medicamente și de 1,5 ori mai multe articole de cauciuc, decît în anul 1960.
În cursul celui de-al doilea plan cincinal nu s-a realizat numai o creștere cantitativă a producției ci și un important salt calitativ. Astfel, în această perioadă a intrat în funcțiune la Tisa o uzină de îngrășăminte chimice cu funcționare continuă și s-a trecut la fabricarea îngrășămintelor cu azot la folosirea gazelor naturale fapt ce a permis reducerea cheltuielilor de producție cu 20%.
În anul 1966, primul an al celui de-al treilea plan cincinal, industria chimică maghiară a înregistrat o creștere a producției de 13% și o creștere a productivității muncii de 11%. În anul 1968 volumul investițiilor a atins 2,8 miliarde forinți, sumă ce echivalează cu efortul total de investiții acordat de-a lungul întregului celui de-al doilea plan cincinal, industriei chimice. În afara acestei sume, în anul 1966, uzinele chimice au realizat din fonduri proprii investiții suplimentare de peste 400 mil. forinți. În acest an producția de îngrășăminte cu azot a Combinatului chimic de la Tisa a atins 417 000 t marcînd o creștere de 20,5% față de anul 1965.
La Combinatul chimic de la Borsod, ca urmare a investițiilor afectate, producția de îngrășăminte azotoase a crescut în anul 1967 cu 80% față de anul 1966.
În industria de medicamente producția a crescut în anul 1966 cu 10% față de anul 1965, 80% din această creștere fiind realizată pe seama creșterii productivității muncii.
În industria de prelucrare a cauciucului creșterea producției în anul 1966 a fost de 10% față de anul 1965, iar cea a exportului de 30%.
În anul 1967, s-au depus eforturi susținute pentru dezvoltarea în continuare a industriei chimice prin construirea de noi unități. Astfel, la Combinatul chimic de la Borsod s-a construit o uzină de clorură de polivinil cu o capacitate de producție de 24 000 t/an, în valoare de peste 500 mil. forinți, iar la Combinatul chimic de la Tisa s-a construit o uzină de polietilenă cu o capacitate asemănătoare, în valoare de peste 400 mil. forinți.
Pentru creșterea producției de îngrășăminte azotoase s-au mărit capacitățile de producție ale fabricii de îngrășăminte chimice de la Pét și ale Combinatului chimic de la Borsod. De asemenea, s-a modernizat uzina de îngrășăminte azotoase de la Combinatul chimic de la Tisa. Ca urmare a acestor eforturi se apreciază că în anul 1968 sporul de producție să atingă 200 000 t.
Paralel s-au dezvoltat și producția și consumul de îngrășăminte fosfatice. La nivelul anului 1966 consumul de $P_2O_5$ pe hectar de teren arabil a atins 76,3 kg, iar în anul 1967 acest consum a crescut.
În industria de medicamente, în anul 1967 volumul exportului a crescut și, de asemenea, și numărul sortimentelor de produse o dată cu volumul producției. Astfel, s-au realizat noi agenți bacteriostatici, antibiotice de sinteză și de semi-sinteză, noi antispastice etc.
În conformitate cu obiectivele celui de-al treilea plan cincinal producția industriei chimice va cunoaște o creștere de 55—60%. În anul 1970, producția de îngrășăminte chimice va atinge 1 550 000—1 600 000 t, cea de anvelope 850 000—900 000 buc, cea de fibre sintetice 11 000—12 000 t și cea de materiale plastice 95 000—100 000 t/an.

**Dintre progresele importante realizate în cursul anului 1968 în tehnologia îngrășămintelor chimice** sînt de semnalat cele legate de fabricarea ureei, precum și cele legate de granularea îngrășămintelor.
În legătură cu fabricarea ureei, trebuie menționat reactorul-decomposer, ca un singur utilaj în care are loc atît procesul de sinteză a ureei, cît și cel de descompunere a carbamatului realizat de Esso. Cu ajutorul acestui utilaj se realizează o valorificare mai bună a căldurii de reacție și se reduc o serie de echipamente anexe ca pompe, compresoare și schimbătoare de căldură. În procedeul Esso sinteza ureei decurge la presiuni între 100 și 300 at și la temperaturi de 140—200°C, cu un timp de contact între cei doi reactanți, amoniacul și bioxidul de carbon de 5 pînă la 60 min. La temperatura de 180°C, de exemplu, durata de contact dintre reactanți este de 20 min. În reactorul propriu-zis, care constituie partea superioară a noului utilaj ce are forma unei coloane, se introduce pe la partea inferioară amoniacul lichid printr-o duză. Simultan cu aceasta, pe la partea superioară a reactorului se introduce un curent de ulei de petrol răcit, a cărui densitate este mai mare decît a ureei topite rezultată în reactor (0,75—0,90). Căldura de reacție preluată de ulei este transmisă unor serpentine în care se formează abur.
Uleiul dispersează ureea topită formată, carbamatul de amoniu și apa rezultată din reacție. Acest amestec este trecut în partea inferioară a noului utilaj, în această zonă avînd loc descompunerea carbamatului în amoniac și bioxid de carbon, într-un curent de bioxid de carbon. Curentul de gaze rezultat din zona de descompunere conținînd un exces de bioxid de carbon este introdus în zona de reacție, unde bioxidul de carbon reacționează cu amoniacul. Masa de reacție ce se evacuează pe la partea de jos a compartimentului, în care are loc descompunerea carbamatului de amoniu, alcătuită din uree și ulei trece printr-o

zonă de separare umplută cu inele Rashig din Teflon ce se găseşte la partea inferioară a utilajului. În această zonă se formează două straturi care se evacuează separat, şi anume, ureea topită şi uleiul care se reintroduce în circuit. Pentru eliminarea urmelor de apă, bioxid de carbon şi amoniac, precum şi a biuretului, ureea topită este supusă apoi unui proces de degazare şi cristalizare.

În reactorul descris, raportul molar dintre cei doi reactanţi amoniac: bioxid de carbon este de 2:1. La temperatura de lucru folosită şi anume la 180°C la presiunea de 150 at, 70% din cantitatea de căldură degajată este preluată de ulei în circuitul acestuia, iar 30% este debitată în exterior sub formă de abur. În problema granulării îngrăşămintelor, soluţiile folosite pînă în prezent ca turnurile de granulare sau granulatoarele rotative necesită investiţii relativ ridicate. Pornind de la aceste premize, cercetătorii de la T.V.A.—S.U.A. au experimentat un nou sistem de granulare care constă din pulverizarea unei topituri într-un vas conic umplut cu un ulei similar celui folosit la călirea oţelurilor. Amestecul de ulei şi îngrăşăminte granulate este trecut prin două centrifuge prin care se separă îngrăşămintele de uleiul folosit pentru granulare, ce se reintroduce în circuit. Noul procedeu se poate aplica la granularea următoarelor tipuri de îngrăşăminte: fosfat de amoniu-uree, polifosfat de amoniu, uree cu pelicule de sulf şi azotat de amoniu.

Se apreciază că acest procedeu prezintă următoarele avantaje în comparaţie cu procedeele uzuale:

— se reduc practic complet pierderile ce rezultă din formarea pulberilor;

— se reduc investiţiile necesare instalaţiilor de granulare;

— se reduce suprafaţa ocupată de instalaţiile de granulare.

O nouă fibră artificială a fost lansată pe piaţă, sub numele de Qiana, pusă la punct în urma cercetărilor întreprinse de Du Pont în decurs de peste 20 de ani şi care au costat milioane de dolari. Ea are aceleaşi legături moleculare ca şi nylonul 6,6. Din această cauză Qiana face parte din familia poliamidelor. În prezent noua fibră se realizează în filamente de 30 şi 60 deni, preţul ei de cost variind între 65 şi 90 franci francezi kilogramul, puţin mai scăzut decît cel al mătăsii naturale. Calităţile cele mai importante ale produsului sînt de ordin estetic şi de comportament. Noua fibră se produce în prezent în cantităţi limitate în uzina de la Chattanooga-Tennessee.

★

Societatea D.S.M. va construi în cadrul complexului său de la Geleen—Olanda o nouă uzină care va produce amoniac de 1 400 t/zi şi care o va înlocui pe cea existentă.

În vederea obţinerii gazelor de sinteză ca materie primă se va folosi gazul natural în cantitate de 50 mil. $m^3$/an. O parte din amoniacul produs se va folosi la fabricarea melaminei şi a ureei după metoda Stamicarbon şi a acrilonitrilului.

★

Începînd din anul 1971 se apreciază că necesarul de produse petroliere al Indiei va fi acoperit din producţia internă. Pentru o serie dintre acestea, încă din anul 1967 producţia a depăşit necesarul. În anul 1971 capacitatea totală de rafinare se va ridica la 22,2 mil. t faţă de un consum prevăzut de 20,532 mil. t.

★

După trei ani de cercetări, în Japonia, Societatea Toya Royon Co a pus la punct un procedeu care permite obţinerea xilenului şi benzenului de puritate mare pornind de la toluen. Acest procedeu se va aplica în instalaţia industrială de fabricare a compuşilor aromatici ce se va construi la Kawasaki lîngă Tokio şi în care se vor produce anual 73 000 t paraxilen, 100 000 t ortoxilen, benzenul rezultat putînd fi transformat prin hidrogenare în ciclohexan.

★

Prima instalaţie industrială cu o capacitate mare pentru decolorarea siropului de zahăr a fost dată în folosinţă în cadrul unei fabrici de zahăr din R. F. a Germaniei, unde se aplică procedeul cu strat fluidizat Lewatit pus la punct de firma Bayer. Instalaţii similare sînt în construcţie şi la alte fabrici din străinătate. Noul procedeu permite un randament de decolorare foarte ridicat.

★

De curînd a intrat în funcţiune complexul de la Taft-Statele Unite, în cadrul căruia se produce acid peracetic şi peste 20 de derivaţi folosiţi în industria textilă, electrotehnică, materiale plastice şi adezivi. Producţia va depăşi 55 mil. kg acid peracetic, 90 mil. kg derivate, 35 mil. kg ciclohexanonă şi 20 mil. kg caprolactamă. Întreaga instalaţie este automatizată şi aplică un procedeu original pornind de la acetaldehidă. Printre derivaţii realizaţi aici, cei mai importanţi sînt: plastifianţi epoxi, caprolactonă pentru elastomeri uretanici.

★

Noi capacităţi de producţie privind fabricarea tripolifosfatului de sodiu au fost anunţate a fi în curs de realizare în Benelux. În prezent funcţionează la întreaga capacitate două fabrici: una la Riéme şi alta la Zandvoorde. Prin intrarea în funcţiune a noi uzine, producţia de tripolifosfat va creşte de la 55 000 t anual la 80 000 t.

★

Compania Japoneză Teijin a pus la punct un nou procedeu de fabricare într-o singură treaptă a acidului tereftalic. Acesta constă în oxidarea cu aer a paraxilenului la temperatură şi presiune joasă direct la acid tereftalic, fără a mai fi necesară obţinerea intermediarului dimetiltereftalat. În S.U.A. urmează a se realiza trei fabrici care vor lucra după acest procedeu.

★

În Japonia, la Kashima, este în construcţie o instalaţie industrială care va produce anual 50 000 t oxid de etilenă după procedeul Shell.

O dată cu intrarea în funcţiune în anul 1970, aceasta va fi una dintre cele două mari fabrici din această ţară. Cea de a doua este, de asemenea, în construcţie în localitatea Ichihara şi va fi dată în folosinţă în octombrie anul 1969.

★

În Olanda la Terneuzen a început construirea unei fabrici care va produce clorură de viniliden, monomer şi copolimeri, răşini de tipul Saran F. Ingineria şi proiectele aparţin firmei Dow, iar darea în funcţiune este prevăzută pentru anul 1969. În ceea ce priveşte capacitatea nu au fost publicate date, dar se afirmă că este cea mai mare fabrică din Europa care va produce răşina Saran F, care este un copolimer al clorurii de viniliden şi al acrilonitrilului. Fabrica poate produce şi alţi copolimeri ai clorurii de viniliden.

★

În Anglia la Widnes a început să producă cea mai mare fabrică din Europa de pămînturi rare care acoperă peste 90% din necesarul acestei ţări. Exportul companiei Thorium Ltd, constructoarea instalaţiei, a crescut de la 40 la 60%, producţia în acelaşi timp dublîndu-se. Fabrica aplică procesul de extracţie cu solvenţi pus la punct de societate. Pămînturile rare rezultate se folosesc în diverse domenii, de exemplu, în industria electronică, energia nucleară şi televiziunea în culori.

★

De curînd a început să producă cea de a doua unitate de obţinere a butadienei prin extracţie după procedeul Japonez Geon. Fabrica construită în localitatea Houshn are o capacitate anuală de 100 000 t şi este

printre cele mai mari. Procedeul foloseşte ca solvent dimetilformamida şi a fost aplicat iniţial într-o instalaţie cu o capacitate de 45 000 t/an, fiind dat în funcţiune din anul 1965. Preţul de cost al noii unităţi se ridică la 2,4 mil. dolari, însă nu ridică nici o problemă în ceea ce priveşte coroziunea. Majoritatea producţiei ambelor fabrici se exportă în S.U.A. şi Europa, şi numai cantităţi mici se utilizează în Japonia la obţinerea cauciului sintetic.

★

Investiţii considerabile au fost efectuate de autorităţile Egiptene în ceea ce priveşte descoperirea şi exploatarea rezervelor de fosfaţi naturali. Astfel, în anii 1968—1969 peste 6,75 mil. dolari vor fi cheltuiţi în acest scop pentru punerea în valoare a rezervelor de pe coasta răsăriteană, care depăşesc 500 mil. t. Un nou program de dezvoltare a fost, de asemenea, stabilit şi pentru anul 1970.

★

În industria chimică din R.D.G. s-a schimbat baza de materie primă, şi anume s-a trecut de la cărbuni la petrol. Astfel, în anul 1966 s-au prelucrat 6,5 mil. t, urmînd ca în anul 1970 să se ajungă la 10 mil. t. Aceasta se datoreşte în cea mai mare parte dezvoltării industriei de materiale plastice, care în anul 1970 va ajunge la o capacitate de producţie de 400 000 t/an, adică cu 13 procente mai mult decît în prezent. Cea mai mare perspectivă o au policlorura de vinil, polietilena şi polivinilacetatul. De asemenea, se întreprind cercetări intense în domeniul plastifianţilor, agenţilor stabilizatori, coloranţilor, detergenţilor şi în special al fibrelor sintetice, de tip poliamide, acrili şi poliesteri. În scopul unei mai bune legături dintre cercetare şi industrie este planificat a lua fiinţă un Institut Central de Chimie de pe lîngă Academia de Ştiinţe.

★

Firma Uhde va construi în Finlanda la Oulu o fabrică de acid azotic cu o capacitate de 82 500 t/an acid azotic 100% ca acid cu 60% şi va costa 6,5 mil. D.M. Procedeul constă în oxidarea amoniacului la presiunea medie 2—4 atm, cu un randament de acid azotic de 64%. Intrarea în funcţiune a acestei fabrici este prevăzută pentru anul 1970.

★

De curînd firma Power-Gas a semnat un contract privind construirea în Canada a unei fabrici de acid sulfuric şi ciment după procedeul Marchon, ca materie primă folosind gipsul. Aceasta a realizat de curînd o instalaţie identică în Columbia Britanică. Procedeul a fost aplicat prima dată în Anglia la Whitehaven, unde funcţionează din anul 1966 o instalaţie care produce anual 450 000 t. Prima fabrică construită în afara acestei ţări este lîngă Sao Paolo—Brazilia, cu o capacitate de 300 000 t/an acid sulfuric şi o cantitate similară de ciment şi a costat circa 26 mil. dolari. Acidul sulfuric se utilizează la fabricarea acidului fosforic. Aceeaşi formă va realiza în anul 1968, în S.U.A. o instalaţie care va produce sulfat de amoniu din gips cu o capacitate de 66 000 t/an similară cu cea construită în India în anul 1966, bazată pe un procedeu pus la punct de firma austriacă Österreichische Stickstoffwerke.

★

La Budapesta a fost semnat un contract privind construirea în India de către Ungaria a unui complex farmaceutic. La acest complex prevăzut a începe la sfîrşitul anului 1969 se vor fabrica vitamina $B_{12}$ (cyanocohalamina), agenţi antiinflamatori, fenilbutazona şi etionamida, folosite în terapia tuberculozei.

★

O nouă instalaţie privind fabricarea clorului, sodei caustice şi a derivaţilor a fost planificată în Grecia. Ca materie primă se va folosi clorura de sodiu obţinută prin evaporarea apei de mare din laguna Messolongion — Marea Ionică — care poate produce anual 630 000 t sare. Fabrica va fi construită de firma italiană Nora care va aplica un procedeu propriu de electroliză cu catod de mercur.

★

De curînd a fost semnat un contract între firma franceză Seichi şi întreprinderea Technomaşinimport din U.R.S.S. privind cumpărarea a două instalaţii complete privind fabricarea a 30 000 t pe an cauciuc sintetic şi 60 000 t pe an PVC, care vor costa împreună circa 22 mil. dolari. De asemenea, o fabrică de cauciuc de tip acrilonitril-butadien-stiren cu o capacitate de 20 000 t pe an va fi achiziţionată din Japonia de la firma Asaki. Suedia va livra Uniunii Sovietice compresoare de aer de mare eficacitate în valoare de aproximativ 500 000 lire.

★

Pentru a face faţă necesarului mereu crescînd de cauciuc butil, Societatea SOCABU va mări capacitatea de producţie a uzinei de la Notre-Dame — de — Gravenchon cu 30—40% pînă la sfîrşitul anului 1969. Această fabrică cu o capacitate de 30 000 t pe an dată în funcţiune din anul 1959, este prima din Franţa care produce cauciuc sintetic. Ca materie primă se foloseşte izobutilena conţinută în hidrocarburile de la Gonfreville.

★

Începînd cu anul 1960, în industria chimică poloneză au avut loc schimbări esenţiale. O creştere importantă s-a înregistrat atît în domeniul chimiei anorganice cît şi a celei organice astfel:

| Producţia produselor de bază (mii t.) | 1960 | 1965 | 1966 | 1970 |
|---|---|---|---|---|
| Acid sulfuric 100% | 685 | 1 062 | 1 139 | 1 213 |
| Sodă calcinată | 533 | 614 | 621 | 627 |
| Sodă caustică | 174 | 224 | 247 | 275 |
| Clor gazos | 55 | 96 | 118 | 140 |
| Amoniac | 346 | 535 | 630 | — |
| Îngrăşăminte cu azot (N) | 270 | 394 | 462 | 594 |
| Îngrăşăminte fosfatice ($P_2O_5$) | 207 | 345 | 364 | 382 |
| Coloranţi organici | 10 | 15 | 17 | 18 |
| Materiale plastice | 55 | 118 | 132 | 161 |
| Fibre sintetice | 4,5 | 22 | 27 | 34 |
| Cauciuc sintetic | 20 | 39 | 38 | 40 |
| Produse farmaceutice | 2,7 | 6,7 | 7,6 | 8,7 |

Industria de îngrăşăminte a înregistrat un dinamism important dictat de necesitatea de a mări producţia agricolă.
De asemenea, industria polimerilor s-a dezvoltat multilateral devenind o branşă importantă a industriei chimice. Materialele plastice şi fibrele sintetice vor fi în viitor produsele care vor înregistra în continuare o mare creştere.

★

Pentru combaterea ceţei corosive care se formează în fabricile de acid sulfuric în S.U.A. s-au construit dispozitive speciale pe bază de monofilament de „Teflon FEP". Aceste dispozitive formate dintr-o plasă filtrantă cu ochiuri din fibră Teflon FEP reţin picăturile antrenate cu aerul sau gazele. Acestea au o putere de separare care depăşeşte 99%. Fibra este inertă faţă de aproape toţi reactivii chimici şi poate lucra la temperaturi pînă la 260°C. Un asemenea dispozitiv funcţionează în condiţii foarte bune într-o instalaţie care produce zilnic 1 000 t acid sulfuric şi suportă un curent de gaze de 2 000 m³/min. În acest mod s-au recuperat mai mult de 20 t pe zi acid.

★

În Ungaria s-a proiectat construirea unei rafinării lîngă Tiszapolgar, cu o capacitate de 5 mil. t petrol brut.
Ca materie primă se va folosi petrol importat din U.R.S.S. ce urmează a se transporta pe o a doua conductă a cărei construcţie va începe în anul 1970. În acest mod se va ajunge ca în anul 1980, Ungaria să importe din U.R.S.S. peste 10 mil. t petrol brut.

★

Întreprinderea poloneză pentru comerţ exterior Centropaz a semnat un contract cu Italia căreia îi va construi o uzină de oxid de zinc. Instalaţiile, utilajele, precum şi montajul vor fi realizate de specialiştii polonezi. Personalul tehnic italian se va şcolariza în Polonia. Fabrica se construieşte în Sardinia la Porto Vesme şi costă 2 mil. dolari.

★

Un mare zăcămînt de huilă a fost descoperit de curînd în U.R.S.S. în Kirchizia în apropierea localităţii Ouzonen. Rezervele sînt estimate la 33 miliarde t, din care peste 800 mil. t huilă cocsificabilă.

## CHIMIE FIZICĂ, CINETICĂ, CATALIZĂ

**Solubilitatea apei în hidrocarburi ca funcţie de activitatea apei.** Se descrie o metodă de determinare gravimetrică a solubilităţii reduse a apei în lichide organice prin distilare în vid a unei probe prin perclorat de magneziu, folosind trasori cu tritiu pentru a aprecia caracterul complet al absorbţiei. Cu ajutorul metodei se determină valorile solubilităţii apei în benzen (0,0363 M), *n*-hexan (0,00362 M) şi ciclohexan (0,00345 M) la 25°C. Se respectă legea lui Henry pe întregul interval de activitate a apei.

Roddy, J. W. şi Coleman C. F., Talanta, **15**, nr. 11, noiemb. 1968, p. 1 281–1 286.

**Proprietăţile termodinamice ale amestecurilor azot-hidrogen, conţinînd metan, argon şi amoniac.** Pentru amestecuri stoechiometrice azot-hidrogen, conţinînd 5,2% (mol) metan, 9,2% (mol) argon şi 5–30% (mol) amoniac se calculează, cu o precizie de ±2%, variaţia entalpiei, entropiei şi fugacităţii pentru temperaturile de 75, 100, 150, 200 şi 250°C şi presiuni între 100 şi 500 at.

Linşit, L. R., Semenova, A. I. şi Ţiklis, D. S., J. Fiz. Him., **42**, nr. 10, oct. 1968, p. 2 428–2 434.

**Absorbţia izobutenei în soluţii apoase de acid sulfuric.** Se studiază reacţia absorbţiei izobutenei dintr-o fracţiune industrială de provenienţă petrochimică sau din rafinării, în soluţii apoase de acid sulfuric (50–70% greutate). Rezultatele confirmă că mecanismul se conformează reacţiei de ordinul pseudo unu, iar energia aparentă de activare este de 13 kcal/mol.
Datele de calcul pot fi folosite la proiectarea unui absorber industrial.

Gehlawat, J. K. şi Sharma, M. M., Chem. Eng. Sci., **23**, nr. 10, 1968, p. 1 173–1 179.

**Catalizator şi echilibru. Relaţiile lor reciproce în procesele decurgînd la presiuni şi temperaturi înalte.** Se discută – pe baze de date de literatură – unele procese decurgînd la temperaturi şi presiuni înalte (influenţa vaporilor de apă în procesele de sinteză a amoniacului, acidului cianhidric şi metanolului, influenţa vaporilor de apă în domeniul supracritic asupra transformărilor de fază ale $SiO_2$, echilibrul grafit-diamant).

Kalaşnikov, I. A., Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., **182**, nr. 2, sept. 1968, p. 382–385.

**Cinetica oxidării bioxidului de sulf pe pentoxid de vanadiu.** Se măsoară viteza oxidării bioxidului de sulf cu oxigen pe catalizator $V_2O_5$ în condiţii în care perturbările datorite transferului de căldură şi masă sînt minime (catalizator sub formă de film foarte subţire depus pe reactor, agitarea fazei gazoase) la 416–495°C. Raportul $O_2/SO_2$ în gazul iniţial varia între 5:1 la 1:8, ducînd la conversii între 1,2 şi 17,5%. Datele corespund ecuaţiei empirice:

$$v = kp^x(SO_2) \cdot p^y(O_2)p^z(SO_3)$$

coeficienţii fiind independenţi de temperatură şi variind între următoarele valori $k$: = 0,36–42,5; $x$ = 0,17–0,55; $y$ = 0,41–0,87; $z$ = 0,13–0,98. Pentru setul de valori forţate $x$ = 0,4, $y$ = 0,7, $z$ = –0,7, se obţine energia de activare 49 kcal/mol.

Hulett J. R. şi Wilson, W., J. Chem. Soc., A, nr. 10, oct. 1968, p. 2 569–2 571.

**Adsorbţia hidrogenului pe catalizatorii de hidrogenare în soluţie. II. Căldura de adsorbţie pe negru de platină în soluţie de KOH şi HCl.** Se determină izotermele de adsorbţie ale hidrogenului pe negru de platină în soluţii 0,1 N de KOH şi HCl, precum şi influenţa îmbătrînirii – ca urmare a recristalizărilor – artificiale a catalizatorului, la grade de acoperire 0,05–0,9. Se calculează căldurile de adsorbţie, care se compară cu cele pentru platine platinate indicate în literatură.

Podviazkin, I. A. şi Sergutkina, O. R., J. Fiz., Him., **42**, nr. 10, oct. 1968, p. 2 576–2 580.

**Folosirea hidrocicloanelor în diferite tehnologii.** Se prezintă operaţiile care pot fi executate în mod economic cu ajutorul hidrocicloanelor şi care sînt premizele pentru extinderea utilizării lor şi în alte cazuri. Se analizează posibilitatea înlocuirii unor utilaje scumpe cu hidrocicloane obţinîndu-se o eficienţă economică sporită şi o îmbunătăţire a calităţii produselor respective la cîteva procese tehnologice (purificarea saramurii la electrolizele cu catod de mercur, spălarea şi sortarea celulozei etc.).

Bednarski, S., Chem. Tech. (Berlin), **20**, nr. 11, 1968, p. 673–677.

## INGINERIE CHIMICĂ

**Adsorbţia vaporilor de apă în pat fluidizat.** Într-o instalaţie-pilot s-a studiat adsorbţia vaporilor de apă într-un pat fluidizat de alumină activată, în regim de funcţionare izoterm sau adiabatic. S-a stabilit că folosind noul tip de instalaţie pentru adsorbţia apei se pot realiza obţinerea rapidă a echilibrelor de transfer de masă şi termic, uniformitatea temperaturii şi a gradului de umiditate în stratul fluidizat. Cu ajutorul unui calculator analogic se demonstrează că procedeul poate fi generalizat pentru o gamă largă de procese adiabatice şi izoterme.

Gibert, H. şi Angelino, H., Chim. Ind. (Paris), Génie Chim., **100**, nr. 7, oct. 1968, p. 1 049–1 057.

**Reacţii eterogene în reactor cu cădere liberă.** Se cercetează proprietăţile tehnice ale unui reactor în care catalizatorul solid fin dispers cade într-un curent de gaz ascendent, lucrîndu-se în concentraţii foarte reduse de substanţă redusă. Datele se compară cu cazurile limită ideale ale reactorului tubular cu strat fix şi ale reactorului cu agitare. Ca reacţii model se studiază hidrogenarea etilenei (catalizator Pd pe silicat de aluminiu W200, fracţiuni între 120 şi 250 μm, 160–180 mg Pd/kg suport) şi oxidarea oxidului de carbon. Datele cinetice se obţin dintr-un reactor paralel cu catalizator în strat fix. Pentru reacţia de hidrogenare este determinant transferul de masă, în timp ce la oxidare, viteza reacţiei chimice este limitativă. În interpretarea datelor se iau în consideraţie şi fenomenele de amestecare.

Schiemann, G., Fetting, F., Prauser, G. şi Steinbach, F., Chem. Ing. Technik **40**, nr. 21–22, noiemb. 1968, p. 1 050–1 056.

**Aplicaţiile economice ale răcirii cu aer în procesele industriale.** Lipsa din ce în ce mai acută în ultimul timp, a unor surse suficiente de apă de răcire a dus la necesitatea reprofilării unor instalaţii pe sisteme de răcire cu aer, precum şi la găsirea unor scheme constructive noi, în care răcirea se efectuează cu aer în loc de apă. Se prezintă caracteristicile tehnologice fundamentale ale instalaţiilor de răcire cu aer (temperaturile realizate, transferul de căldură, materialele de construcţie folosite) şi efectele economice ale aplicării procedeului, din care rezultă că răcirea cu aer are un larg domeniu de aplicabilitate în industria chimică.

Mathews, R. T., Brit. Chem. Eng., **13**, nr. 10, oct. 1968, p. 1 425–1 432.

**Studiul procesului de reducere al zincului din aglomeratele zincoase cu ajutorul modelării matematice.** S-au determinat coeficienţii modelului matematic al procesului de reducere al zincului din fază solidă pentru condiţiile unui regim izotermic în funcţionare discontinuă. Curbele care

reprezintă consumul de gaze, deduse cu ajutorul modelului matematic, sînt într-o bună concordanţă cu curbele reale ale procesului industrial. Cu ajutorul modelului matematic s-a studiat variaţia parametrilor de consum în funcţie de temperatura din zona de reducere, de conţinutul de reducător şi de granulaţia particulelor şarjei.

Lisovschi, D. I., Ivanov, V. A. şi Gavrilenco, A.F., Izv. Vîsşih, Ucebnih Zavedenii, Ţvetn. Met., **11**, nr. 4, 1968, p. 162–167.

## COROZIUNE

**Cercetarea efectelor de coroziune ale sodiului asupra metalelor din grupele a IV-a şi a V-a secundare.** Acţiunea corosivă a sodiului lichid asupra titanului, zirconiului, vanadiului şi niobiului se datoreşte schimbului de oxigen între faza lichidă (sodiul) şi faza metalică solidă. Deoarece oxizii metalelor din grupa a IV-a şi a V-a secundare au o energie de formare ridicată, conţinuturi foarte scăzute de $Na_2O$ (sub 10 p.p.m.) în sodiul metalic sînt suficiente pentru a iniţia reacţia de oxidare a metalelor, urmată de creşterea fragilităţii acestora. Se dau rezultatele experimentale ale determinărilor de coroziune provocate de sodiul metalic lichid asupra metalelor şi aliajelor pe baza metalelor menţionate şi se descrie schema instalaţiei utilizate în cercetare.

Borgstedt, H. U. şi Freeys, G., Werkstoffe Korrosion, **19**, nr. 10, oct. 1968, p. 862–869.

## CHIMIE ANORGANICĂ

**Extracţia iodurilor metalelor alcalino-pămîntoase.** Extracţia din soluţii a iodurilor metalelor alcalino-pămîntoase prezintă un deosebit interes practic, deoarece constituie unul din puţinele cazuri cunoscute în care este posibilă extracţia acestor elemente din medii acide.
S-a cercetat extracţia iodurilor de calciu, stronţiu şi bariu cu tributilfosfat din soluţii de clorură de sodiu, acidulate cu HCl. Extracţia are loc într-un interval larg de aciditate (începînd cu soluţii 0,5 N de HCl şi pînă la $pH = 8$), în limitele căruia tributilfosfatul extrage calciul, stronţiul şi bariul cu randamente, corespunzător, de 86, 74 şi 65%. S-a stabilit că metalele alcalino-pămîntoase se extrag din soluţii sub forma complexului $MeJ_2$.4-tributilfosfat.

Lapiţcaia, E. V., Kucikina, E. D. şi Gorbenco, F. P, J. Neorgan. Him., **13**, nr. 10, oct. 1968, p. 2 774–2 777.

**Obţinerea şi stabilitatea termică a selenitului de litiu monohidrat.** Selenitul de litiu monohidrat, $Li_2SeO_3 . H_2O$, s-a obţinut prin reacţia dintre soluţiile apoase concentrate de LiOH şi $H_2SeO_3$ luate în cantităţi stoechiometrice. Compusul se prezintă sub formă de pulbere albă, cristalizată în sistemul monoclinic. Prin analize termografice, chimice, de raze X şi cristaloptice s-a stabilit că selenitul de litiu monohidrat începe să se descompună la temperatura de 120°C şi apoi trece treptat în compusul $Li_2SeO_3.1/2H_2O$, care la rîndul său se deshidratează complet la 315°C. Selenitul de litiu se topeşte fără descompunere la 635–650°C.

Klusina, T. A., Selivanova, N. M., Lapin, P. P. şi Poltavţeva, L. S., J. Neorgan. Him., **13**, nr. 10, oct. 1968, p. 2 632–2 639.

**Monoseleniura de siliciu.** Monoseleniura de siliciu, SiSe, se poate obţine prin următoarele procedee: 1) prin reacţia dintre MgSe, $SiO_2$ şi Si în vid, la 1100°C; 2) prin reacţia dintre $SiSe_2$ şi Si, între 800 şi 830°C; 3) prin sinteză directă între Se şi Si în vid. În funcţie de condiţiile de lucru, monoseleniura de siliciu se poate obţine în formă sticloasă, fibroasă sau pulverulentă, cu culori variind de la galben-brun pînă la negru-brun. S-a constatat că forma galbenă corespunde monoseleniurii de siliciu amorfe. Au fost determinate o serie de caracteristici fizice ale diferitelor forme de SeSi sintetizate.

Emons, H. H. şi Theisen, L. Z. Anorg. Allg. Chem., **361**, nr. 5–6, oct. 1968, p. 321–327.

## INDUSTRIE ANORGANICĂ. INGRĂŞĂMINTE

**Un nou procedeu care conduce la randamente superioare în fabricarea acidului sulfuric.** Se arată pe scurt rezultatele obţinute în SUA cu o nouă tehnologie de fabricare a acidului sulfuric pe bază de sulf, care sporeşte randamentul unei instalaţii vechi cu circa 1,5% la transformarea $SO_2$ în $SO_3$ şi reduce pierderile de $SO_2$ în gazele reziduale la 0,05% (500 p.p.m. pe unitate de volum). Prin creşterea gradientului de temperatură, suprafaţa de transfer se reduce la 60%, ceea ce duce la reducerea investiţiilor pentru schimbătoare de căldură.

* * * Chem. Eng., **75**, nr. 21, 1968, p. 94.

## METALE NEFEROASE ŞI RARE

**Obţinerea unor soluţii concentrate de zirconiu cu un raport scăzut de $SO_3$:$ZrO_2$.** A fost elaborată o nouă schemă tehnologică pentru leşierea sinterului obţinut prin sinterizarea cu var la 1150–1200°C a concentratelor zirconifere. Procedeul se bazează pe leşierea sinterului cu $H_2SO_4$, efectuată în două trepte. Se obţin soluţii concentrate de sulfaţi, conţinînd 250–300 g/l $ZrO_2$, la o extracţie practic totală de $ZrO_2$ şi la un raport molar $SO_3$:$ZrO_2$ = 1,0–2,5. În comparaţie cu vechiul procedeu de leşiere cu HCl, procedeul elaborat aduce economii importante: în loc de 14 t HCl conc./t $ZrO_2$ se consumă 4,8 t $H_2SO_4$ oleum/t $ZrO_2$. Concomitent randamentul de extracţie al $ZrO_2$, creşte cu 10–15%, atingînd 95–96%.

Kolencova, M. A., Lainer, A. I., Sajina, V. A. şi Popov, A. I., Ţvetn. Metalli, **41**, nr. 10, oct. 1968, p. 87–90.

**Desilicierea soluţiilor de wolframat în autoclave.** A fost elaborat un nou procedeu de desiliciere în autoclave a soluţiilor de wolframat de sodiu rezultate din prelucrarea hidrometalurgică a concentratelor cu wolfram. Procesul se efectuează simultan cu leşierea cu sodă, prin introducerea în autoclave a unor compuşi de aluminiu sau magneziu care, în mediu alcalin, duc la formarea unor silicaţi greu solubili de tipul $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$ şi $2MgO \cdot SiO_2$. Desilicierea se efectuează la temperatura de 100°C, timp de o oră. Precipitatele de silicaţi rezultate sînt uşor filtrabile, pierderile de wolfram înglobat sînt < 1% $WO_3$ faţă de greutatea precipitatului, iar soluţiile de la filtrare conţin < 0,5 g/l $SiO_2$.

Belicov, V. V., Masleniţchi, N. N., Mihailovina, N. A., Poprucailo, V. M. şi Fomenco, I. P., Ţvetn. Metalli, **41**, nr. 10, oct. 1968, p. 85–87.

## SUBSTANŢE PURE SEMICONDUCTOARE

**Creşterea monocristalelor de corindon din soluţie în topituri de wolframaţi.** Un nou procedeu de creştere al unor monocristale mari de corindon ($Al_2O_3$) îl constituie procedeul bazat pe dizolvarea oxidului de aluminiu în topituri de wolframaţi, urmat de cristalizarea spontană sau de cristalizarea în regim de gradient termic a corindonului. Rezultate optime s-au obţinut folosind metoda gradientului termic, aplicată pentru soluţiile de $Al_2O_3$ în topituri de wolframat de sodiu. Temperatura maximă a topiturii era de 1 350°C, iar gradientul temperaturii în cuptor de 5 grade/cm. Iniţierea cristalizării s-a realizat cu ajutorul unui germene (cristal de leucosafir); viteza de creştere a monocristalului era de 0,02–0,03 mm/h. S-au obţinut monocristale bine formate de leucosafir sau rubin, cu lungimi pînă la 25 mm, transparente şi lipsite de incluziuni.

Voroncova, V. I., Ianovski, V. K. şi Kopţik, V. A., Neorgan. Materiali, **4**, nr. 10, oct. 1968, p. 1 727 – 1 731.

**Obţinerea şi studierea unor proprietăţi a compuşilor $Hg_3PS_4$ şi $Hg_3PS_3$.** Compuşii de tipul $A^{II}-B^{V}-C^{VI}$ în care A = Hg, Cd, Zn; B = P, As, Sb; C = S, Se, Te, nu sînt descrişi în literatură, deşi pe baza considerentelor teoretice se poate presupune că aceştia pot avea structuri apropiate de cele ale compuşilor de tip adamantin, cu proprietăţi semiconductoare. Au fost sintetizaţi compuşii $Hg_3P_4$ şi $Hg_3PS_3$ din topituri stoechiometrice în vid, în fiole închise din cuarţ, menţinute la temperatura de $620 \pm 10$°C la un capăt al fiolei şi la $570 \pm 10$°C la celălalt capăt. Studiul microdurităţilor, al rezistivităţilor, caracteristicile spectrale şi lăţimile calculate ale zonelor interzise, confirmă apropierea structurală a compuşilor sintetizaţi de a materialelor semiconductoare de tip adamantin.

Oleksenic, I. D. şi Golovei, M. I., Neorgan. Materiali, *4*, nr. 10, oct. 1968, p. 1 676 – 1 680.

## CHIMIE ORGANICĂ

**Obținerea fenolului prin decarboxilarea oxidativă a acidului benzoic în prezența benzoaților de molibden.** S-a studiat obținerea fenolului prin decarboxilarea oxidativă a acidului benzoic în prezența unui nou catalizator — benzoatul de $Mo^{(III)}$. Se descrie instalația experimentală de laborator în care s-au efectuat încercările, într-un reactor din sticlă termorezistentă, la temperatura de 235°C. S-a stabilit că noul catalizator de molibden experimentat este mai specific pentru reacția cercetată decît benzoatul de cupru folosit în mod curent. Catalizatorul s-a preparat prin tratarea cu acid benzoic, la temperatura de 150°C, a unui amestec stoechiometric de anhidridă molibdică și molibden metalic, necesar formării molibdenului trivalent. Utilizarea catalizatorilor de molibden în producția fenolului, deși duce la o scădere a vitezei de reacție, prezintă avantajele reducerii conținutului de produse secundare în masa de reacție și asigură obținerea unor randamente mai ridicate.

Navazio, G. și Scipioni, A., Chim. Ind. (Milano), **50**, nr. 10, oct. 1968, p. 1 086–1 090.

**Hidroformilarea olefinelor în prezența carbonililor de rodiu.** Se studiază influența unor factori (temperatura, presiunea gazului de sinteză, presiunea parțială a hidrogenului, prezența carbonilului de cobalt) asupra hidroformilării 1-hexenei, cu formarea aldehidelor oenantică, α-metilcapronică și etilvalerianică. De asemenea se discută influența concentrației catalizatorului, a presiunii parțiale a componenților gazului de sinteză, a temperaturii de reacție la hidroformilarea izobutenei, cu formare (pînă la 99%) de aldehidă 3-metil-butirică.

Gankin, V. I., Ghenender, L. S. și Rudkovski, D. M., J. Prikl. Him., **41**, nr. 10, oct. 1968, p. 2 275–2 281.

**Hidrogenarea alenei. Reacția alenei cu hidrogen, catalizată de nichel, cobalt și fier.** S-a studiat reacția alenei cu hidrogenul în prezență de nichel, fier și cobalt fără suport, într-un sistem static de volum constant pentru o gamă largă de temperaturi și rapoarte diferite între reactanți. Pe catalizatori metalici, reacția se prezintă ca o simplă hidrogenare, fazele inițiale constînd în principal din propenă și cantități reduse de polimeri ai alenei.
Ordinul reacției este 1 și 0 față de hidrogen și, respectiv, alenă. Se determină energiile de activare și selectivitatea pentru fiecare din catalizatori.

Low, M. D. și Subba Rao, V. V., Canadian J. Chem. **46**, nr. 20, 15 oct. 1968, p. 3 248–3 255.

**Interacțiunea la temperaturi ridicate între tetraclorura de carbon și fluoroclormetani.** Se descrie instalația experimentală în care s-a studiat reacția de disproporționare între $CF_3Cl$ și $CCl_4$ la diferite temperaturi și echilibrele existente între $CCl_4$, $CCl_3$ $CCl_2F_2$, $CClF_3$. S-a stabilit că la temperaturi de ordinul a 450–500°C, utilizînd drept catalizator cărbunele activ pe care s-a depus fluorura de crom, se poate realiza conversia $CF_3Cl$ în compuși mai puțin fluorurați. S-au determinat caracteristicile termodinamice ale reacțiilor cercetate.

Scipioni, A., Gambaretto, G. P., și Vecchio, M. Chim. Ind., Milano, **50**, nr. 10, oct. 1968, p. 1 082–1 086.

**Hidrogenarea alchinelor în diferite medii.** Viteza reacției de hidrogenare a hidrocarburilor α-acetilenice în etanol 96% (catalizatori nichel Raney, negru de platină), soluție alcoolică 0,1 *n* HCl (catalizator negru de platin) și soluție alcoolică 0,1 *n* KOH (catalizatori Ni Raney, negru de platină) descrește în seria *n*-1-pentină > *n*-1-hexina > *n*-1-heptina. Hidrogenarea triplei legături decurge pe suprafața catalizatorului de schelet cu hidrogen adsorbit; pe negru de platină și pe $Pd/SO_4$, funcție de structura hidrocarburii, hidrogenarea decurge atît în prezența hidrogenului adsorbit (sol. alcoolică 0,1 *n* HCl) cît și în absența sa (soluție alcoolică 0,1 *n* KOH).

Sokolskaia, A. M. și Lohmatova, V. F. Izv. Akad. Nauk Kazah. S.S.R., Ser. Him. nr. 5, sept. — oct. 1968, p. 39–43.

**Izomerizarea alchilbenzenilor. VI. Alchilarea benzenului cu *2*-metilciclohexanol-$2C^{14}$ în prezența catalizatorului $H_2SO_4$.** Din 1-metilciclohexena-$1C^{14}$ se obține *2*-metilciclohexanonă-$2C^{14}$ din care prin hidrogenare rezultă *2*-metilciclohexanol-$2C^{14}$, cu doar circa 4,2% izomerizare. La alchilarea benzenului cu 2-metilciclohexanol-$2C^{14}$ și 1-metilciclohexenă-$1C^{14}$ în prezența acidului sulfuric 96% la temperaturi sub 5°C, se obține 1-metil-1-fenilciclohexan; atomul din poziția α al hidrocarburii conține 67–68% din radioactivitate, indicînd existența simultană a transferului de hidrură și de metil.

Lipovici, V. G., Ceneț, V. V., Rudenkov, A. I. și Kaleciț, I. V., J. Org. Him., **4**, nr. 10, oct. 1968, p. 1 779–1 783.

## INDUSTRIE ORGANICĂ, COLORANȚI, MEDICAMENTE

**Primul citostatic specific *L*—asparaginaza.** Pornind de la proprietățile *L*-asparaginazei de a inhiba creșterea tumorilor animale și umane de origine limfoidă sau nelimfoidă, autorul trece în revistă cercetările întreprinse asupra proprietăților fizico-chimice, farmacodinamice, toxicologice și chimice ale acestei enzime. Mecanismul care stă la baza efectului antitumoral este diferit de al celorlalți agenți citostatici cunoscuți. Acțiunea sa se bazează pe sensibilitatea metabolismului celulei canceroase la *L*-asparaginază spre deosebire de celula normală, care necesită aport suplimentar de enzimă.

Marquardt, H., Arzneimittel — Forsch., **18**, nr. 11, 1968, p. 1 380–1 386.

## PETROCHIMIE

**Un nou procedeu avantajos pentru recuperarea butadienei.** Se descriu principalele caracteristici ale procedeului firmei BASF pentru recuperarea butadienei din fracția $C_4$ rezultată la piroliza produselor petroliere lichide. Se dau principalii indicatori tehnico-economici ai procedeului și date privind principalele instalații industriale în funcțiune sau în curs de construcție care îl aplică. În încheiere se prezintă o comparație a procedeului BASF care folosește ca solvent selectiv N-metilpirolidona, comparativ cu procedeele similare aplicate pe plan mondial. Pentru fiecare tehnologie se dau datele privind investiția, investiția specifică și costurile unitare de producție în cazul unei instalații cu o capacitate de 16 000 t/an butadienă. Articolul cuprinde o schemă tehnologică și o fotografie.

Morrison, J., Oil Gas Inter., **8**, nr. 10, 1968, p. 38–41.

**Adaptarea procedeului într-o treaptă pentru fabricarea acetilenei pentru utilizarea ca materie primă a benzinei.** Se face o trecere în revistă a rezultatelor obținute în pilot, semiindustrial și industrial în legătură cu adaptarea procedeului de oxidare parțială a metanului la folosirea benzinei ca materie primă. Se prezintă principiul „călirii" gazelor de cracare cu naftalină, urmat de spălarea acestora cu metanol și N-metil-pirolidonă și efectele schemei propuse asupra reducerii conținutului de negru de fum și impurități în acetilenă. Se descriu principalii indici de consum ai acestui procedeu comparativ cu schemele care folosesc gaze naturale sau benzină ca materii prime și „călirea" gazelor cu apă.

* * * Oil Gas Inter., **8**, nr. 10 oct. 1968, p. 41–63.

**Creșterea încrederii în instalațiile care folosesc procedeul Wulff.** Se prezintă pe scurt experiența pe scară industrială acumulată pînă în prezent în exploatarea procedeului Wulf de fabricare a acetilenei și etilenei concomitent prin piroliză regenerativă. Se arată principalele dificultăți survenite pe linie tehnologică și remedierea lor la instalațiile în funcțiune în unele țări, cu scurte referiri la avantajele economice pe care le prezintă.

Morrison, J., Oil Gas Inter., **8**, nr. 10, oct. 1968, p. 50–54.

**Procedee de prelucrare a petrolului pe anul 1968.** Se descriu ultimele scheme de prelucrare a petrolului și petrochimiei, care au apărut din anul 1966.
În cadrul fiecărui grup se dau parametrii, indicii tehnico-economici și schemele pentru procedeele realizate: hidrocracarea, cracarea catalitică și termică, reformarea catalitică, alchilarea, polimerizarea, izomerizarea, rafinarea cu dizolvanți, hidrotratarea, alte tratamente auxiliare aplicate petrolului și gazelor, alte procedee petrochimice și de prelucrare.

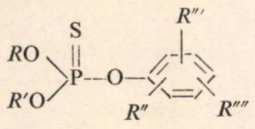
* * * Hydr. Proc., **47**, nr. 9, sept. 1968, p. 135–238.

**Descrierea cîtorva realizări recente ale tehnologiei petrochimice în S.U.A.** Se indică ultimele realizări din S.U.A. cu privire la introducerea şi exploatarea unor tehnologii de fabricare a unor intermediari şi produse de mare tonaj. Se analizează procedeele pentru fabricarea acetilenei, amoniacului, ureei, metanolului, acidului acetic şi acetatului de vinil. Pentru fiecare procedeu se dau date privind reacţiile de bază, principalii parametri tehnici, schema tehnologică şi indicatorii economici mai importanţi privind volumul investiţiilor şi costurile de producţie pentru diferite capacităţi de producţie.

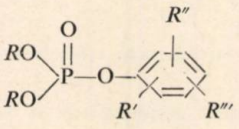
Strelzoff, S., Chim. Ind. (Paris), Genie Chimique, **100**, nr. 6, oct. 1968, p. 731–744.

## SUBSTANŢE FITOFARMACEUTICE

**Din domeniul insectofungicidelor organice. Sinteza unor 0,0-dialchil-0-acilarilfosfaţi şi tiofosfaţi.** Prin reacţia clorurilor dialchilfosfaţilor sau tiofosfaţilor cu fenoli substituiţi într-o soluţie de acetonitril la 75–80°C, în prezenţa carbonatului de potasiu, se obţin 0,0-dialchil-0-acilarilfosfaţi sau tiofosfaţi. Cînd fenolul conţine o grupă acil în orto faţă de hidroxil, reacţia decurge mai uşor cu fenoxizi în benzen sau toluen. Se obţin randamente între 15–78%. Se descriu 60 de compuşi noi cu formula generală (I) şi (II)



I



II

în care $R = CH_3$, $C_2H_5$; $R' = CH_3$, $C_2H_5$, $C(O)CH_3$ etc.; $R'' = C(O)CH_3$, $C(O)C_2H_5$; $R''' = H$, $CH_3$, Cl; $R'''' = H$, $CH_3$, substituenţii fenolului fiind în diferite poziţii.

Gunar, M. I., Şumiaţkaia, T. N., Mihaliutina, E. B. Şveţova-Şilovskaia, K. D. şi Melnikov, N. N., J. Obsc. Him., **38**, oct. 1968, p. 2254–2260.

## CHIMIE ANALITICĂ

**Dezvoltarea şi influenţa autoanalizoarelor şi prelucrării datelor în chimia analitică.** Se trec în revistă problemele generale ale automatizării în chimia analitică; se estimează că în următorii cinci ani determinările de rutină vor fi automatizate, flexibilitatea lucrului manual fiind reţinută pentru circa 20 determinări de un tip anumit pe zi. Se vor înregistra mari progrese în accelerarea lucrărilor de cercetare prin folosirea pe scară largă a cuplării directe de calculatoare mari şi mici cu instrumente fizico-chimice, echipele de lucru viitoare cuprinzînd unul sau mai mulţi chimişti, un inginer electronic şi un matematician, iar operarea aparatelor făcîndu-se continuu.

Smythe, L. E., Talanta, **15**, nr. 11, noiemb. 1968, p. 1177 – 1184.

**Spectroscopie în flăcări separate. IV. Aplicarea flăcării aer-acetilenă separate cu azot în spectroscopia de emisie în flacără şi de fluorescenţă atomică.** Se descriu progrese în spectroscopia de emisie termică, la separarea zonelor de combinare primară şi secundară ale flăcării aer-acetilenice, separare făcută cu ajutorul unui curent de azot curgînd paralel cu flacăra pentru a nu permite accesul oxigenului atmosferic la baza flăcării. Se pot realiza măsurări de emisie termică şi de fluorescenţă atomică cu mare sensibilitate. Se exemplifică prin dozarea bismutului (între 5–200 p.p.m. pînă la 2 p.p.m. în soluţie apoasă, între 1–10 p.p.m. pînă la 0,3 p.p.m. în soluţie etanolică 50%), zincului (pînă la $2.10^{-4}$ p.p.m.) şi cadmiului (pînă la $5.10^{-4}$ p.p.m.).

Hobbs, R. S., Kirkbright, G. F., Sargent, M. şi West, T. S., Talanta, **15**, nr. 10, oct. 1968, p. 997–1008.

**Metodă cinetică fluorimetrică pentru determinarea compuşilor organofosforici şi organocarbonilici.** Pe baza reacţiei Schoenemann (oxidarea rapidă de către perfosfaţi a unor substanţe fluorogenice la molecule înalt fluorescente) se elaborează o metodă de dozare cinetică a compuşilor organofosforici şi organocarbonilici. Se pot doza 0,02–100 $\mu$ g/cm$^3$ clorură de benzoil, bromură de benzoil, anhidridă ftalică, DEP (diizopropilfosfofluorura), paration, metilparation, dietilclorofosfat, dimetilclorotiofosfat cu o precizie de 1,5%. Ca substraturi fluorogene se folosesc indolul şi acidul homovanilic.

Guilbault, G. G. şi Lubrano, G. J., Anal. Chim. Acta, **43**, nr. 2, noiemb. 1968, p. 253–261.

**Identificarea alcoolilor separaţi prin cromatografie de gaz prin dehidrogenare la compuşii carbonilici.** După separarea cromatografică a alcoolilor folosind drept gaz purtător argon cu 5% hidrogen, se dehidrogenează într-un reactor după coloana de separare (Pd/kieselgur). Din alcoolii primari şi secundari se formează compuşi carbonilici; alcoolii terţiari se deshidratează la olefine. Între reactor şi detector se instalează o coloană cu cărbune activ pe care se adsorb complet componentele. Detectorul înregistrează doar hidrogenul format sau absenţa sa ca vîrfuri pozitive sau negative.

Klesment, I. şi Krasnoschtschokova, R., J. Chromatogr. **37**, nr. 3–4, oct. 1968, p. 385–392.

## ECONOMIE ŞI ORGANIZARE

**Costurile suportate de beneficiarii amoniacului.** Se analizează diferenţele care apar între preţul de vînzare al amoniacului loco, fabrică şi preţul cu care se vinde acelaşi produs la cei care îl aplică din agricultură. Elementele care intervin sînt preţul gazului metan, costurile tehnologice propriu-zise, costul transportului, depozitării şi manipulărilor pînă la consumatorul din agricultură.

Paralel cu reducerea costurilor de producţie prin introducerea instalaţiilor de mare capacitate (peste 1 000 t/zi) este necesar să se acţioneze atît tehnic, cît şi prin măsuri organizatorice asupra costurilor de transport, depozitare şi manipulare care fac ca 2/3 din preţul de vînzare să fie compus din aceste elemente.

Transportul prin conducte magistrale face ca să se reducă costurile substanţial faţă de orice altă metodă cunoscută de transport şi depozitare, creînd în acelaşi timp şi o flexibilitate foarte mare.

Sweeney, N., Hydr. Proc., **47**, nr. 9, 1968, p. 265–268.

**Competivitatea instalaţiilor mici de amoniac.** Se discută competivitatea instalaţiilor mici de amoniac luînd ca bază de calcul:

– o instalaţie de mare capacitate (1 000 t amoniac/zi) care se compară cu o instalaţie de mică capacitate (250 t/zi) amplasată în şase zone diferite din raza instalaţiei mari;

– atît instalaţia mare cît şi cea mică este amplasată în apropierea unor surse ieftine de gaz metan;

– instalaţia mică are rezervoare proprii de depozitare, de unde amoniacul este transportat cu diferite mijloace la diferiţi consumatori. Instalaţia mare are un depozit central pe un mare fluviu, întregul produs fiind vehiculat prin acesta;

– preţurile gazului metan şi al utilităţilor sînt aceleaşi în ambele cazuri.

Se prezintă comparativ situaţia costurilor amoniacului pe platforma instalaţiilor, la depozitele de amoniac şi costul transportului unei tone de amoniac folosind diferite posibilităţi (camioane, cisterne şi şlepuri). Din lipsă de date nu este discutat transportul amoniacului prin conducte, metodă în curs de dezvoltare. În condiţiile amplasării la o distanţă rezonabilă de depozite centrale pe căi de acces fluviale, instalaţiile mici pot fi competitive cu instalaţiile mari de amoniac.

Deschner, W. W., Greck, J. şi Potts, Ph., Hydr. Proc., **47**, nr. 9, 1968, p. 261–264.

REVISTA DE CHIMIE, organ al Ministerului Industriei Chimice şi al Consiliului Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor din Republica Socialistă România (C.N.I.T.). Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere. Redacţia: Bucureşti, Bd. N. Bălcescu nr. 16, Sectorul I, telefon 16.78.78. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere, telefon 14.72.10/184, Bd. N. Bălcescu nr. 16, cont 640.301.13, Banca Naţională a Republicii Socialiste România Filiala Sector I, Bucureşti. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Preţul unui exemplar: lei 8.

Taxele poştale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 10/50/1968
Tiparul executat la Întreprinderea poligrafică « ARTA GRAFICĂ », Calea Şerban Vodă nr. 133–135, Bucureşti

Index 43404

## All-Romania Conference on Analytical Chemistry

### Constantza, September 24—28, 1969

**The National Council of Engineers and Technicians organizes on September 24—28, 1969, the All-Romania Conference on Analytical Chemistry comprising the following sections:**

**Section I — Chemical analysis methods**
**Section II — Physical analysis methods**
**Section III — Constructions of apparatus and devices used in the chemical analysis**
**Section IV — Automation of analytical measurements and technics of automatised measurements**

*Additional information:*

CONSILIUL NATIONAL AL INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR
COMITETUL DE ORGANIZARE A CONFERINŢEI REPUBLICANE DE CHIMIE ANALITICĂ
CALEA VICTORIEI NR. 118, BUCUREŞTI — ROMÂNIA

*Dr. Gheorghe Baiulescu — Secretar*

## Республиканская конференция по аналитической химии

### г. Констанца 24—28 сентября 1969 года.

Национальный Совет Инженеров и Технических Работников организует 24—28 сентября 1969 г. Республиканскую Конференцию по Аналитической Химии со следующими секциями:

I секция — Химические методы анализа
II секция — физические методы анализа
III секция — Конструкция аппаратов и приборов применяемых в химических анализах
IV секция — Автоматизация аналитических измерении и техника автоматизированных измерении

*Дополнительные информации:*

CONSILIUL NAŢIONAL AL INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR
COMITETUL DE ORGANIZARE AL CONFERINŢEI REPUBLICANE DE CHIMIE ANALITICĂ
CALEA VICTORIEI NR. 118, BUCUREŞTI — ROMÂNIA

*Dr. Gheorghe Baiulescu — Secretar*

## Landeskonferenz für analytische chemie

### Constanța, 24.—28. September 1969

**Der Landesrat der Ingenieure und Techniker veranstaltet zwischen dem 24.—28. September die Landeskonferenz für Analytische Chemie mit folgenden Abteilungen:**

**I. Abteilung — Chemische Analyseverfahren**
**II. Abteilung — Physikalische Analyseverfahren**
**III. Abteilung — Bau von Apparaten und Vorrichtungen für chemische Analysen**
**IV. Abteilung — Automation der analytischen Messungen und Technik der automatisierten Messungen**

*Zusätzliche Informationen:*

CONSILIUL NAŢIONAL AL INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR
COMITETUL DE ORGANIZARE A CONFERINŢEI REPUBLICANE DE CHIMIE ANALITICĂ
CALEA VICTORIEI NR. 118 — BUCUREŞTI — ROMÂNIA

*Dr. Gheorghe Baiulescu, Secretar*

## Conférence nationale de chimie analytiyue

### Constantza, 24—28 septembre 1969

**Le Conseil National des Ingénieurs et Techniciens organise du 24 au 28 septembre 1969, la Conférence National de Chimie Analytique, comprenant les sections suivantes:**

**I -ère section — Méthodes chimiques d'analyse**
**II -ème section — Méthodes physiques d'analyse**
**III -ème section— Constructions d'appareils et dispositifs utilisés dans l'analyse chimique**
**IV -ème section — Automatisation des mesurages analytiques et technique des mesurages automatisés.**

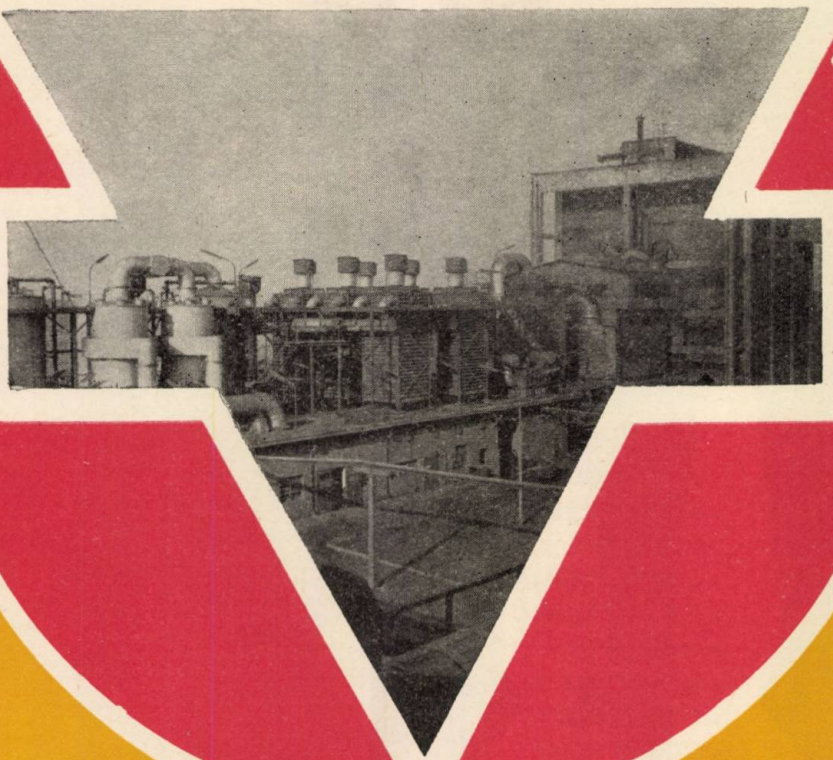
*Informations supplémentaires:*

CONSILIUL NAŢIONAL AL INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR
COMITETUL DE ORGANIZARE A CONFERINŢEI REPUBLICANE DE CHIMIE ANALITICĂ
CALEA VICTORIEI NR. 118, BUCUREŞTI — ROMÂNIA

*Dr. Gheorghe Baiulescu, Secretar*

# NAVODARI

## UZINA DE SUPERFOSFATI ȘI ACID SULFURIC



*Produce:*

PENTRU AGRICULTURĂ

- Superfosfat pulbere
- Superfosfat granulat

PENTRU INDUSTRIE

- Acid sulfuric tehnic
- Acid sulfuric fumans (Oleum 20%)
- Acid sulfuric reactiv
- Nămol selenios
- Cenuși de pirită cuprifere
- Cenuși de pirită cu 52% Fe
- Acid fluosilicic
- Fluorură de sodiu
- Fluorură de aluminiu
- Tehnică
- Bioxid de siliciu coloidal
- Utilaj chimic

MARCA DEPUSĂ

USAS NAVODARI

# FABRICA DE ANTIBIOTICE IAȘI

## produce:

A. Produse antibiotice și chimioterapice

- AUREOCICLINA
- CLORAMFENICOL HEMISUCCINAT DE Na
- EFITARD
- ERITROMICINA
- ERITROMICINA LACTOBONAT
- MOLDAMIN
- PENICILINA G POTASICA
- PENICILINA V
- STREPANCIL
- STREPTOMICINA SULFAT
- TETRACICLINA BAZA
- TETRACICLINA CLORHIDRAT
- VITAMINA B 12
- PREDNISON ALCOOL
- PREDNISOLON ALCOOL
- TRIPEDIN — uz veterinar —

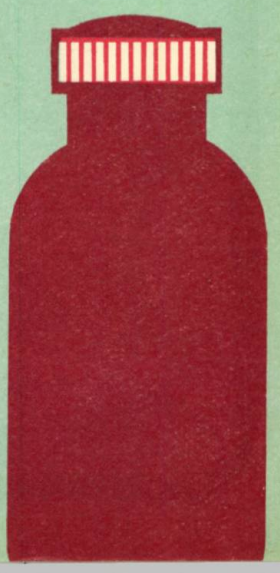
FABRICA DE ANTIBIOTICE MAI FABRICĂ:

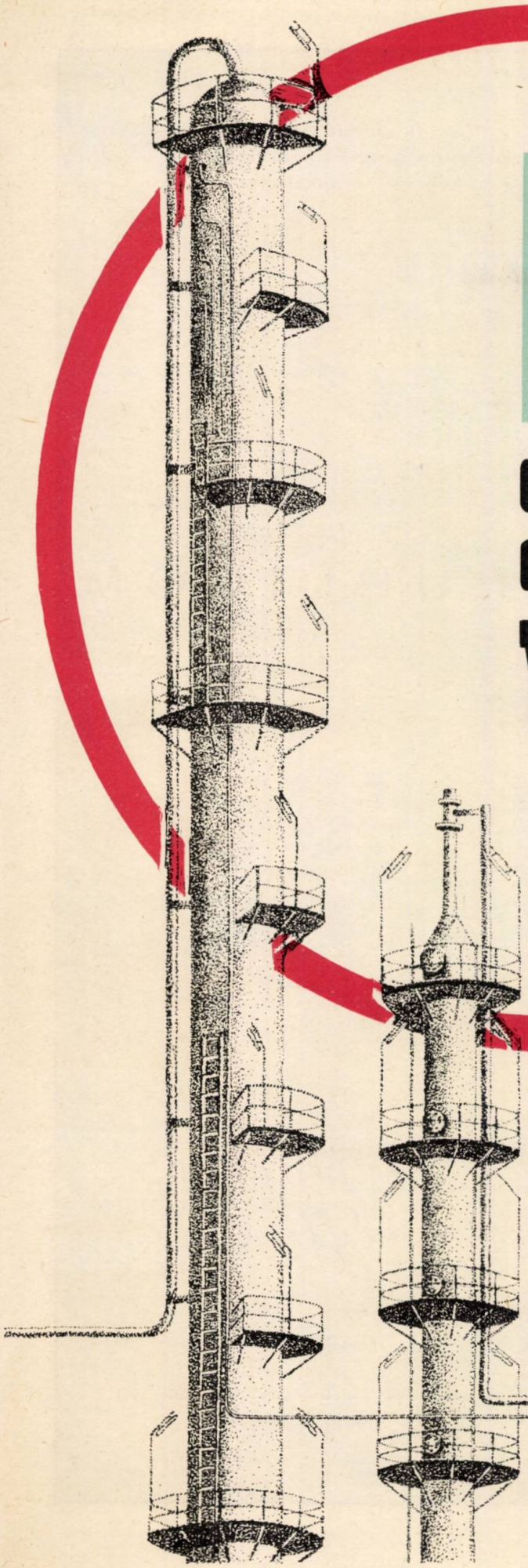
B. Produse galenice

Unguente

1. UNGUENTE CU UZ TERAPEUTIC
2. UNGUENTE FOLOSITE ÎN SCOP PROTECTOR
3. UNGUENTE FOLOSITE ÎN SECTORUL VETERINAR

C. Biostimulatori





# combinatul chimic VICTORIA

## Livrează

Amoniac ÷ Uree ÷ Acid azotic 98% ÷ Hidrat şi sulfat de hidrazină ÷ Acid sulfuric — tehnic, fumans (oleum) — de acumulatori ÷ Sulfit de sodiu tehnic şi fotografic ÷ Formaldehidă tehnică 29 şi 37% ÷ Hexametilentetraamină tehnică şi farmaceutică ÷ Adezivi ureoformaldehidici pentru industria lemnului ÷ Schimbători de ioni — ioniţi puternic acizi — CS-1, CS-2 ÷ Nitroceluloză — pigmentată pentru lacuri, — plastifiată pentru lacuri (E 620, E 500), — albită pentru celuloid — alcoolizată pentru lacuri (E 510, E 620, E 730, E 950, E 1 440) ÷ Ampora ÷ Răşini ureo- şi melaminoformaldehidice ÷ Metanol de sinteză ÷ Carbonat de amoniu tehnic şi alimentar ÷ Bicarbonat de amoniu.

ORAŞUL VICTORIA — JUDEŢUL BRAŞOV

# FABRICA DE PRODUSE CHIMICE

# „SOLVENTUL"

TIMIȘOARA IV.
Splaiul Titulescu nr. 31

Telef.
11851
11852
11853

Produce:

PLASTIFIANȚI

- Ftalat de butil
- Ftalat de pentil-hexil
- Ftalat de heptil-nonil
- Ftalat de octil
- Ftalat de diizooctil
- Ftalat de decil-undecil
- Ftalat mixt de hexil-octil-decil
- Adipat de diizooctil
- Adipat de decil-undecil
- Sebacat de diizooctil
- Ulei de floarea soarelui epoxidat

SOLVENȚI

- Acetonă
- Butanol
- Alcool etilic tehnic

DIVERSE

- Carbonat de calciu tehnic
- Acid lactic 50% tehnic



*Faites la publicité de vos produits dans la presse roumaine de spécialité*

*par*

# PUBLICOM

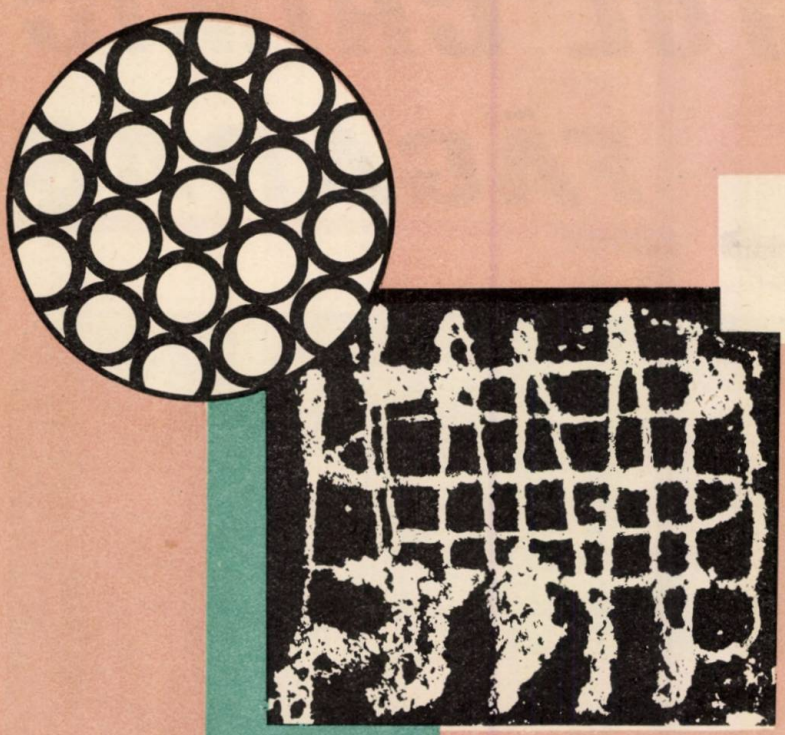
AGENCE
ROUMAINE
DE PUBLICITE

22, Bd. N. Bălcesco
Bucarest — Roumanie
Téléphone: 15.24.29 — 15.12.99
Adr. télégr.: PUBLICOM
Bucarest

## RÉCLAME

- *Moderne*
- *Frappante*
- *Efficiente*

adressée au marché roumain en pleine évolution



Combinatul chimico-metalurgic « Gheorghe Gheorghiu-Dej » Baia Mare produce pentru industria electrotehnică, chimică, alimentară și construcții :

Cupru electronic
Țevi de plumb
Table de plumb.
Seleniu pur pentru redresoare
Pulbere de cupru
Litargă selecționată
Miniu de plumb
— non — setting
— fin — divizat
Acid sulfuric contact
Acid clorsulfonic
Bioxid de sulf lichefiat
Bicromat de sodiu
Anhidridă cromică
Tiosulfat de sodiu
— Cal. I.
— uz fotografic
Sulfat de zinc
Sulfat de magneziu
Pămînturi decolorante
— sondafin
— bamarin
Fozocrezol
Abrazivi pe suport de pînză și hîrtie

**COMBINATUL CHIMICO-METALURGIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"**

Baia Mare — Eliberării 15
Telefon 6500 Telex

# COMBINATUL CHIMIC FĂGĂRAŞ

## livrează:

AZOTAT DE SODIU

STAS 6030/1959

Utilizat în industria alimentară, siderurgică, textilă, sticlărie etc.

SULFAT DE SODIU TEHNIC

din recuperări

N.I. 3667/1966

Utilizat în industria hîrtiei şi celulozei şi în obţinerea sulfurii de sodiu.

ACID SULFURIC REZIDUAL

Concentraţia 68—73%

Se poate folosi la fabricarea îngrăşămintelor fosfatice.

AMINOPLAST PRAF

N.I. 783/1963

Utilizat pentru presarea diferitelor obiecte de larg consum (tăvi, savoniere, farfurii etc.).

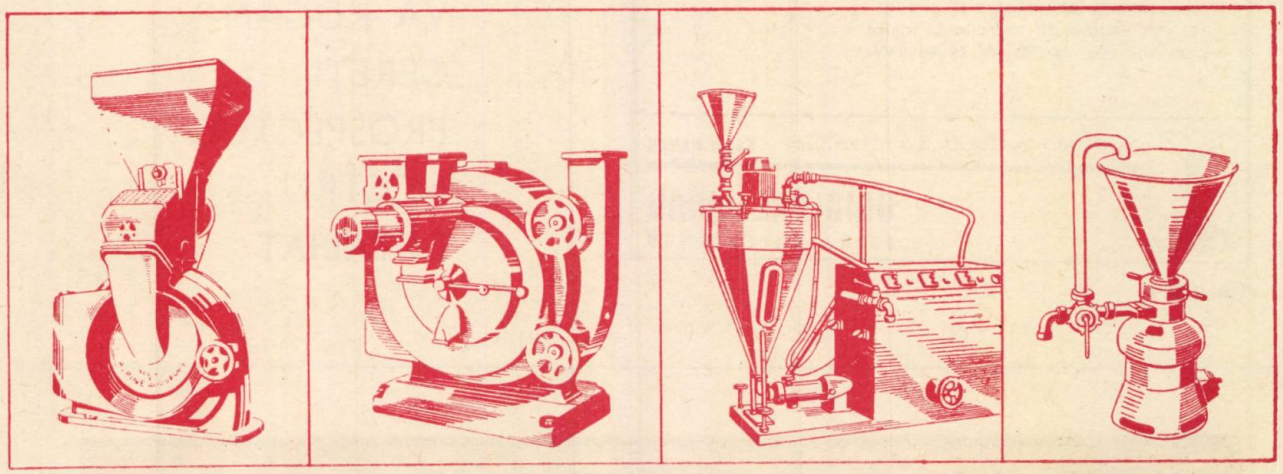
# Specialiștii

## din domeniile concasare uscată și umedă, sortare pneumatică

## omogenizare, emulgare, dezaerare în vid

devin colaboratorii dumneavoastră, vă stau la dispoziție cu proiecte și informații, vă ajută să sporiți producția și la nevoie, să îmbunătățiți calitatea produselor dumneavoastră. Ei vă pot da lămuriri în toate domeniile tehnicii de concasare, sortare și dezaerare.

Livrăm cele mai eficace mașini și instalații. Inginerii noștri tehnologi lucrează permanent în țara dumneavoastră.
La cerere, vă putem vizita personal la întreprinderea dumneavoastră.



Din programul construcției de mașini al firmei ALPINE, pentru laboratoare și întreprinderi de producție

CONCASARE USCATĂ — mori de fărămițare fină și extrafină, cu și fără dispozitiv de site, mori cu sortare, mori cu ciocane, mori cu discuri, mori cu bile, dispozitive de șarjare și dozare etc.
SORTARE PNEUMATICĂ — separarea de materiale fine și în formă de pulbere: sortatoare pneumatice elicoidale (gama de separare 3—90 microni), separator gravitațional (35—220 microni). separatoare tip ZZ (0,1—10 mm). Proiectare și producere de instalații complete pentru măcinare și sortare, inclusiv dispozitive auxiliare.

APARATE DE LABORATOR, *Domenii de aplicare:* Chimicale, produse chimice și tehnice, coloranți, pigmenți minerali, materiale fibroase, îngrășăminte, produse farmaceutice și cosmetice, alimente etc.

## ALPINE AG

Spezialmaschinenfabrik
D-89 Augsburg 2, Postfach 629
REPUBLICA FEDERALĂ A GERMANIEI

Din programul construcției de mașini al firmei FRYMA pentru laboratoare și întreprinderi de producție

CONCASARE UMEDĂ cu mori cu discuri din corindon și mori coloidale dințate pentru un grad de finețe de 1 μ, mori cu discuri găurite pentru preconcasare, plămădire și granulare. Omogenizatoare, instalații de dezaerare pentru asigurarea aerisirii complete a produselor. Instalații tehnologice care încălzesc într-o unitate de agregate, omogenizează fin, macină, dispersează și răcesc produsul, atît în vid cît și la presiune atmosferică. La toate mașinile, valorile care au fost o dată reglate, pot fi reproduse.

DOMENII DE APLICARE: detergenți, clorură de cianură, vopsele și lacuri, unsori, emulsii de bitum, pastă de cretare, ceară de poleit, unguenți, creme etc.

## FRYMA AG

Zerkleinerungstechnik
CH-4310 Rheinfelden/Postfach 147
Elveția

*Delegatul nostru permanent în România: Ing. Dipl. Werner Schmitz, Hotelul Lido, camera 615, București*

PUBLICOM

LĂMPI COMPLETE CU VAPORI DE MERCUR, DE JOASĂ PRESIUNE DE LA 4 W LA 30 W, PENTRU MONTAREA LOR ÎN RECIPIENTE DE REACȚIE SAU REACTOARE

VĂ RUGĂM CEREȚI PROSPECTUL NOSTRU DETALIAT

PUBLICOM


---


*ABONAȚI-VĂ PENTRU ANUL 1969 LA REVISTELE*

**REVISTA DE CHIMIE**
**CELULOZĂ ŞI HÎRTIE**
**MATERIALE PLASTICE**

Editate de

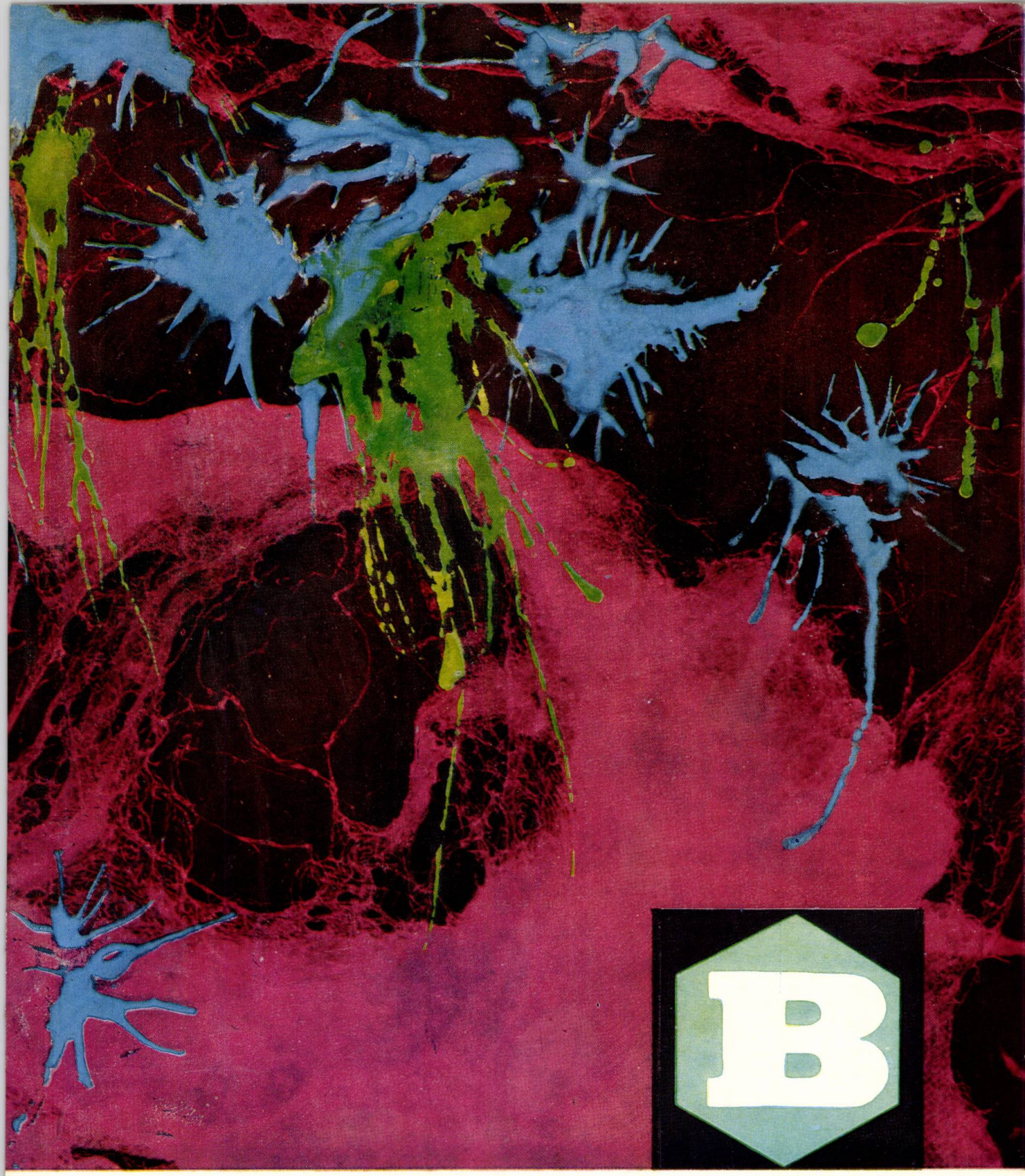
MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE—Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere
în colaborare cu

CONSILIUL NAȚIONAL AL INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA.

Abonamentele se primesc pe adresa: Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere București, bd. N.Bălcescu nr. 16, sectorul I, telefon 14.72.10/int. 184 în contul de virament nr. 640.30.113. Banca Națională a Republicii Socialiste România Filiala sectorului I.

*Costul unui abonament anual este:*

| | |
|---|---|
| REVISTA DE CHIMIE | Lei 160 (apariție lunară) |
| CELULOZĂ ŞI HÎRTIE | Lei 160 (apariție lunară) |
| MATERIALE PLASTICE | Lei 150 (șase apariții) |



# Combinatul Chimic Borzești

*LIVREAZĂ:*

Clor lichid • Sodă caustică • Acid clorhidric
Clorură de calciu • Clorură de aluminiu • Clorură de var

INSECTICIDE TEHNICE

Detoxan® 1,1,1-tricloro-3,2-di-p-clorfeniletan
Hexacloran 1,2,3,4,5,6-hexaclorciclohexan

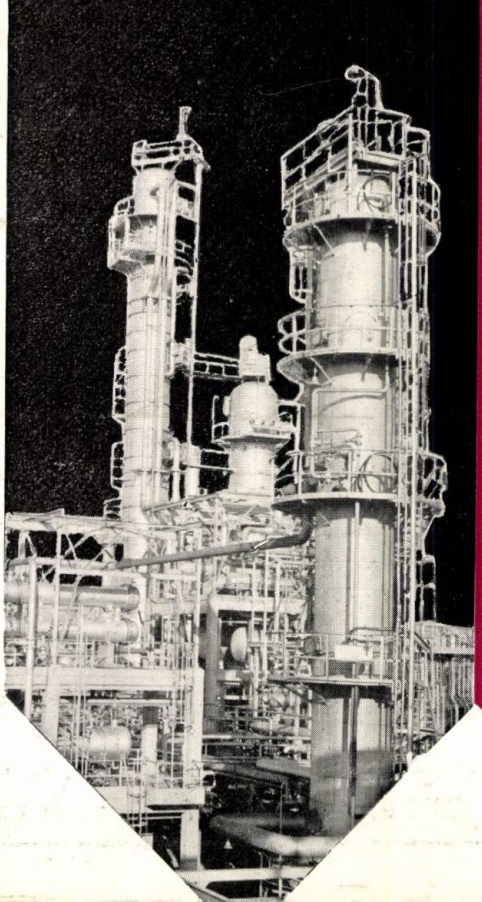
CONDIȚIONATE

Detox 5® • Heclotox 3® • Heclotox 1,5®—Duplitox 5+3

FUNGICIDE AGRICOLE

Criptodin® • Solvenți • Clorură de metilen • Tricloretilenă

MATERIALE PLASTICE: Policlorură de vinil



# LACKE UND FARBEN

HOCHQUALITATIV

- GRUNDFARBEN, WASSERLÖSLICH, geeign für Flow-Coating System
- ALKYD-MELAMIN-EMAILS, Tunneltro knung für Kühlschränke, Waschmaschine Nähmaschinen, Fahr- und Motorräder
- FARBEN FÜR DEN BAUSEKTOR, für Inne und Aussenanstrich
- EMAILS AUF GRUND VON ALKYD SYNTHESEHARZEN, Pastellfarben
- ÖLFARBEN
- NITROEMAILS

1969

CHIMIMPORT BUCUREȘTI

*EXPORTEUR:*

CHIMIMPORT BUCUREȘTI

BUKAREST, Bd. REPUBLICII
Tel. 16.06.36 — Telex. 184. 185
**Postfach 525**
Drahtanschrift: CHIMIMPORT—Bukar

E 1446

# REVISTA DE CHIMIE

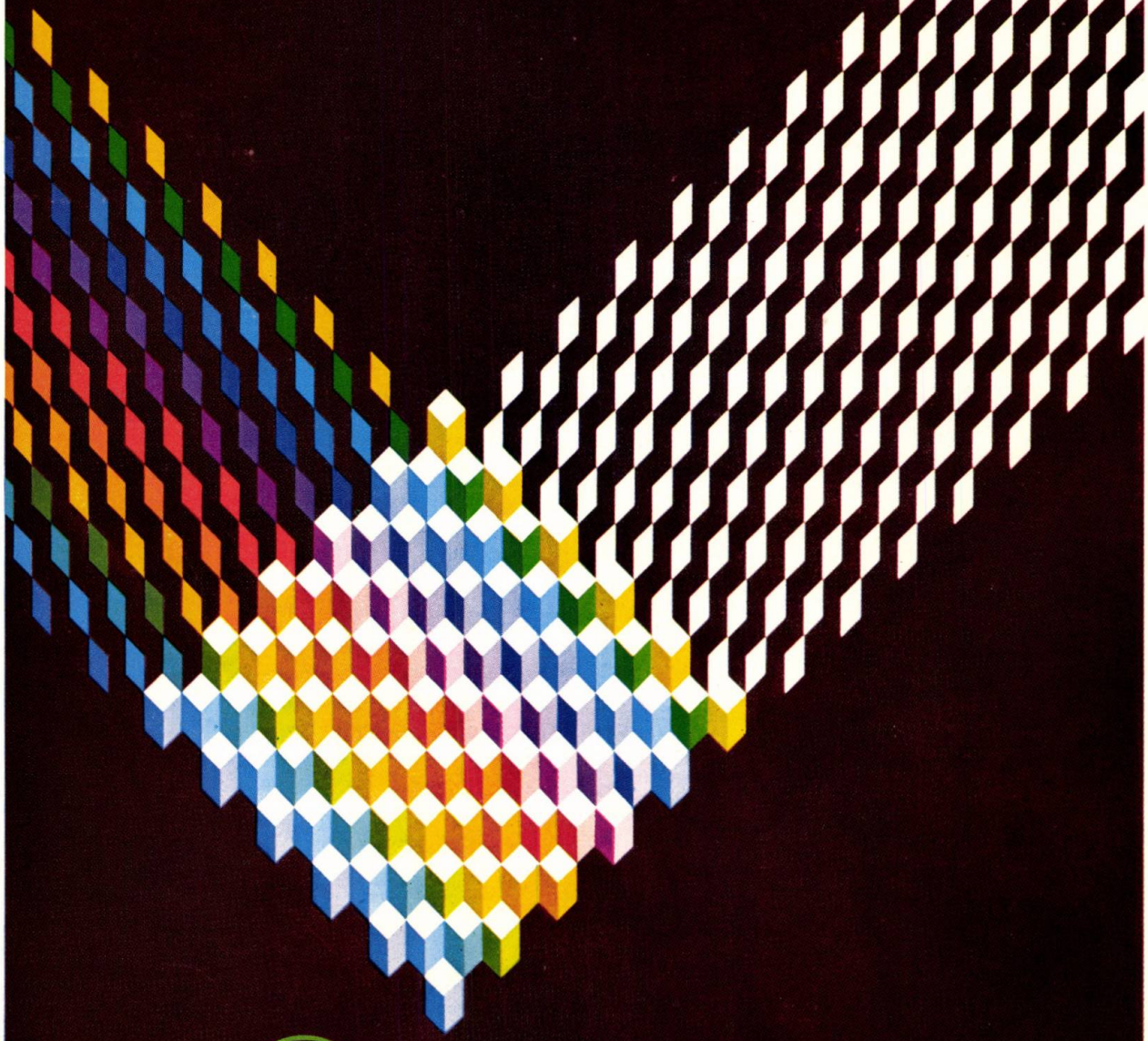
3

MARTIE 1969
Vol. 20 p. 129—192
BUCUREȘTI
ROMÂNIA

# Culoare + Tioxide = Strălucire

PIGMENTII TIOXIDE dau o colorație albă strălucitoare, culori vii și nuanțe pure pentru o mare varietate de produse moderne.* Economia în consum este asigurată printr-o opacitate excepțional de înaltă.

** Vopsele și cerneluri, hîrtie, materiale plastice și cauciuc, fibre și fire textile, aplicații pe sticlă, cosmetice etc.*



BTP TITANIUM PIGMENTS

**British Titan Products**

COMPANY LIMITED · 10 STRATTON STREET · LONDON · ENGLAND

181 RM — 4A

E 1446

Nr. 3
MARTIE
VOL. 20
1 9 6 9

R

* ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT *

# REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI
INDUSTRIEI CHIMICE
ŞI AL CONSILIULUI NAŢIONAL
AL INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Cuprins


| | | |
|---|---|---|
| N. BĂRBULESCU şi C. BORNAZ | 129—132 | Adiţia acetilenei la δ — dicentonele diciclice din seria diciclohexil-R-metanului |
| D. GRIGORIU şi M. BOGDAN | 133—137 | Experimentarea la scară pilot a extracţiei hidrocarburilor alchilnaftalenice cu bioxid de sulf şi o fracţiune uşoară parafinoasă |
| J. W. WOOLCOCK | 139—142 | Un nou procedeu de obţinere a metanolului la presiune joasă |
| F. BRODMAN, C. STULEANU, P. FEŢEANU, C. STOENESCU şi A. SĂVULESCU | 143—145 | Contribuţii la sinteza colorantului Verde strălucitor Indantren G.G. |
| N. ANGHELESCU | 147—151 | Contribuţii la sinteza Θ, Θ-dietilditiofosforic |
| P. TOMESCU şi C. CALEŢEANU | 153—156 | Utilizarea raţională a calciului în fabricarea sodei amoniacale şi a carbidului |
| S. TRESTIANU | 157—168 | Aplicaţiile neanalitice ale cromatografiei de gaze, II |
| N. M. SOKOLOV, N. N. SEVRIUGOVA şi N. M. JAVORONKOV | 169—172 | Cercetarea echilibrului de fază vapori-lichid al sistemului acrilonitril — impurităţi |
| V. PĂRĂUŞANU, C. SCODIGOR, M. ALBU şi L. POPA | 173—175 | Determinarea potenţiometrică a acieului tereftalic şi a acidului paratoluic în prezenţa produselor rezultate la oxidarea paraxilenului |
| M. A. ZUGRĂVESCU şi P. GH. ZUGRĂVESCU | 177—180 | Determinarea mărimilor caracteristice ale unui sistem polidispers, cu ajutorul balanţei de sedimentare |
| R. SIMIONOVICI, H. AFTALION şi F. ALBERT | 181—183 | Dozarea unor produse medicamentoase cu agenţi activi de suprafaţă |


SCURTE COMUNICĂRI


V. KATONA: *Tehnica descompunerii în timp, aplicată la un spectrometru automat de emisie* p. 137—138

N. RĂŞEANU: *Chimia tioxantonei. Transpoziţia Beckman a oximei tioxantonei şi oximei tioxanton-5,5-dioxidului* p. 175

E. PALIBRODA: *Electrolizor de laborator, sursă de hidrogen de concentraţie izotopică constantă* p. 175—176

AM REŢINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ . . . 184—189

DOCUMENTARE 190—193


COMITETUL DE REDACŢIE AL REVISTEI DE CHIMIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. docent ing. **E. Bratu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. **A. Constantinescu**, ing. **F. Cuiban**, ing. **A. Deaconescu**, acad. prof. dr. **C. Drăgulescu**, ing. **D. Goidea**, ing. **G. Manolescu**, acad. prof. dr. docent ing. **C. D. Neniţescu**, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. docent **I. V. Nicolescu**, ing. **P. Olteanu**, ing. **B. Roşca**, prof. dr. docent ing. **G. Suciu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, ing. **I. Velea**, prof. dr. docent ing. **M. Zapan**.

**Redactor**
ing. **Nelia Mihăilă**

*Fotografia de pe coperta reprezintă: Combinatul de îngrăşăminte cu azot Tg. Mureş*

Foto: Teodorov Niculai

INORGANIC SUBSTANCES: caustic soda, soda ash, calcium carbide, ammonium bicarbonate, calcium chloride, aluminium chloride, aluminium sulphate, sodium tripolyphosphate, tribasic lead sulphate, borax, sodium hexametaphosphate, trisodium phosphate

SOLVENTS: acetone, methanol, trichloroethylene, butanol, isobutanol

INTERMEDIATES FOR THE ORGANIC SYNTHESIS INDUSTRY: aniline, betanaphthol, synthetic phenol, salicylic acid, caprolactam, urea, acrylonitrile, dimethylterephtalate, 2-ethylhexanol, cyanuric chloride

ORGANIC ACIDS: formic acid, acetic acid, oxalic acid
ORGANIC DYESTUFFS: for the textile, leather and paper industry

SYNTHETIC RUBBERS AND CARBAN BLACKS: CAROM® synthetic rubber (butadiene styrene type) carbon blacks CARBOMET S (MPC) FURNAL R 300 (FF), REBONEX-H (HAF)

CHIMIMPORT
BUCUREȘTI

CHIMIMPORT

Bucarest — Romania 10, Republicii Blvd. —
P.O.B. 525 Telex: 184; 185; Telephone 16.06.36
Cables: CHIMIMPORT — Bucharest

# CONTENTS


N. BĂRBULESCU and C. BORNAZ

**The addition of acetylene to the dicyclic δ-dicetones from the series of dicyclohexil R-methane ..... 129**

D. GRIGORIU and M. BOGDAN

**The pilot-scale testing of the extraction of alkyl-naphtalenic hydrocarbons with sulphur dioxyde and a light paraffinous fraction ..... 133**

J. W. WOOLCOCK

**A new method of obtaining methanol at low pressure ..... 139**

F. BRODMAN, C. STULEANU, P. FEȚEANU C. STOENESCU and A. SĂVULESCU

**Contributions to the synthesis of the brilliant green indanthrene G.G..... 143**

N. ANGELESCU

**Contributions to the synthesis of the o-o diethyldithiophosphoric acid .... 147**

P. TOMESCU and C. CALEȚEANU

**The rational utilization of calcium in the manufacture of ammoniacal soda and carbide ..... 153**

S. TRESTIANU

**The non-analytical applications of gas-chromatography (II) ..... 157**

N. M. SOKOLOV, N. N. SEVRIUGOVA and N. M. JAVORONKOV

**Studying the phase equilibrium vaporous-liquid of the system acrylonitryl impurities ..... 169**

V. PĂRĂUȘANU, C. SCODIGOR, M. ALBU and L. POPA

**The potentiometric determination of the terephtalic and paratoluic acids in the presence of the products resulting from paraxylene oxidation ..... 173**

M. A. ZUGRĂVESCU and P. GH. ZUGRĂVESCU

**Determining the characteristic values of a polydispersed system by means of the sedimentation balance ..... 177**

R. SIMIONOVICI, H. AFTALION and F. ALBERT

**The determination of some medicamentous products with active surfactants 181**

BRIEF REPORTS

V. KATONA

**The time decomposition technique as applied to an automatic emission spectrometer ..... 137**

N. RĂȘEANU

**The Beckman transposition of the oxime of 5,5-dioxide thioxanthone ..... 175**

E. PALIBRODA

**Laboratory electrolysers. A source of isotopic constant-concentration hydrogen 175**


N. Bărbulescu and C. Bornaz: **The addition of acetylene to the dicyclic δ-dicetones from the series of dicyclohexil R-methane**

The ethynilation reaction of methylene-bis-cyclohexanone with monosodic acetylure in liquid ammonia is studied for the first time. The ethynil carbinol obtained has been studied by chemical analysis, I. R. spectrum and nuclear magnetic resonance spectrum which confirmed the proposed structure.


Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 3, p. 129
D.C. 547.594.3:542.951.1


D. Grigoriu and M. Bogdan: **The pilot-scale testing of the extraction of alkyl-naphtalenic hydrocarbons with sulphur dioxide and a light paraffinous fraction**

The paper presents the experimental results obtained in a pilot plant by the extraction of alkylnaphtalenes from a catalytic cracking oil with sulphur dioxide as a main solvent and a light paraffinous fraction as a secondary solvent.
The purpose of the experiment was to establish the efficiency of the separation studied by using either one or two columns in three different technological schemes.


Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 3, p. 133
D.C. 66.061.3:547.652


J. W. Woolcock: **A new method of obtaining methanol at low pressure**

Some information is given concerning the research work which led to the obtention of methanol at low pressure. The way is shown in which the low temperatures and pressures involved allow a very simple and economic designing of the installation.


Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 3, p. 139
D.C. 661.721


F. Brodman, C. Stuleanu, P. Feţeanu, C. Stoenescu and A. Săvulescu
**Contributions to the synthesis of the brilliant green indanthrene G.G.**

The article contains a study of the important parameters intervening in the synthesis of the dye. Some methods for the analytical physico-chemical control by process phases are described and the optimum conditions leading to the obtention of a dye with a known bromination degree are established.


Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 3, p. 143
D.C. 668.812.51


N. Anghelescu: **Contributions to the synthesis of the o-o-diethyldithiophosphoric acid**

The technological parameters for the synthesis of o-o-diethyldithiophosphoric acid and of the respective sodium salt in a simple apparatus have been established. The synthesis of the o,o-diethyldithiophosphoric acid is carried out from $P_2O_5$ and ethylic alcohol in paraffin oil as a reaction medium. The medium salt is obtained by the neutralization of the o,o-diethyldithiophosphoric acid with aqueous solution of sodium hydroxide.
The technique described has the advantages of offering optimum labour-protection conditions and requiring lowest investment costs.


Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 3, p. 147
D.C. 547.241.07


P. Tomescu and C. Caleţeanu: **The rational utilization of calcium in the manufacture of ammoniacal soda and carbide**

The economic advantages are shown of the integrated fabrication of carbide, ammoniacal soda and ammonia on the same platform. The calcium hydroxide resulting from acetylene production is used for the decomposition of ammonia chloride from ammoniacal soda whereas the carbon oxide obtained from carbide production is used for the synthesis of ammonia.


Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 3, p. 153
D.C. 661.842.621:661.321.32

# СОДЕРЖАНИЕ


Н. БЭРБУЛЕСКУ и К. БОРНАЗ
**Добавка ацетилена к дицикли-ческим δ дицетонам из серии дициклогексил R-метана ..... 129**

Д. ГРИГОРИУ и М. БОГДАН
**Опыт по экстракции алкил нафталеновых углеводородов двуокисью серы и парафинистой фракцией ..... 133**

Ж. В. ВООЛКОК
**Новый способ получения метанола при низком давлении..... 139**

Ф. БРОДМАН, К. СТРИЛЯНУ, П. ФЕЦЯНУ, К. СТОЕНЕСКУ и А. СЭВУЛЕСКУ
**К вопросу синтеза красителя блестящая зелень Индантрен Г.Г. 143**

Н. АНГЕЛЕСКУ
**К вопросу синтеза о,о-диэтилдитиофосфорной кислоты ..... 147**

П. ТОМЕСКУ и К. КАЛЕЦЯНУ
**Рациональное использование кальция при производстве аммиачной соды и карбида..... 153**

С. ТРЕСТИАНУ
**Неаналитические применения газовой хроматографии (II)..... 157**

Н. М. СОКОЛОВ, Н. Н. СЕВРИГОВА и Н. М. ЖАВОРОНКОВ
**Исследование равновесия фаз пар-жидкость в системе акрилонитрил-взвеси ..... 169**

В. ПЭРЭУШАНУ, К. СКОДИГОР, М. АЛБУ и Л. ПОПА
**Потенциометрическое определение терефталовой и паратолуоловой кислот в присутствии продуктов получаемых при окислении параксилена ..... 173**

М. А. ЗУГРЭВЕСКУ и П. Г. ЗУГРЭВЕСКУ
**Определение характерных величин полидисперсной системы при помощи осадочного баланса... 177**

Р. СМИЛОВИЧ, Х. АФТАЛИОН и Ф. АЛБЕРТ
**Дозирование ряда медикаментных продуктов поверхностно-активными агентами ..... 181**

**КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ**

В. КАТОНА
**Техника разложения во времени применяемая для автоматического спектрометра испускания... 137**

Н. РЭШАНУ
**Транспозиция Бекмана оксимы тиоксантона 5,5-диоксида.... 175**

Е. ПАЛИБРОДА
**Лабораторный электролизор. Источник водорода с изотопий постоянной концентрацией..... 175**


Н. Бэрбулеску и К. Борназ: **Добавка ацетилена к дициклическим δ дицетонам из серии дициклогексил R-метана.**

Впервые исследуется реакция этинилирования метилен-бис-циклогексанона с моносодовым ацетилуром в жидком аммиаке. Полученный этинил-карбинол был изучен при помощи химического анализа И. К. спектра и спектром ядерного магнитного резонанса которые подтвердили предлагаемую структуру.


Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 3, p. 129
Д.К. 661.842.621:661.321.32


Д. Григориу и М. Богдан: **Опыты по экстракции алкил нафталеновых углеводородов двуокисью серы и парафинистой фракцией**

В работе приводят результаты полученные на опытных установках по экстракции алкил нафталенов из нефти каталитического крекинга двуокисью серы в качестве основного сольвента и легкой парафинистой фракцией, в качестве побочного растворителя. Старались определить эффективность изучаемого отделения применяя одну а также и две экстракционные колонны в трех различных технологических схемах.


Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 3, p. 133
Д.К. 66.061.3:547.652


Ж. В. Волкук: **Новый способ получения метанола при низком давлением**

В этой статье описывают исследования которые привели к новому способу получения метанола при пониженном давлении и указывают что предполагаемые температуры и пониженные давления дают возможность очень простого и экономичного проектирования установки.


Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 3, p. 139
Д.К. 661.721


Ф. Бродман, К. Стриляну, П. Фецяну, К. Стоенеску и А. Сэвулеску: **К вопросу синтеза красителя блестящая зелень Индантрен Г.Г.**

В статье излагают изучение основных параметров которые входят в синтез красителя; одновременно указываются ряд контрольно-аналитических и физико-химических методов по фазам процесса и устанавливаются оптимальные условия, которые ведут к получению красиетеля с известной степенью бромирования.


Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 3, p. 143
Д.К. 668.802.51


Н. Ангелеску: **К вопросу синтеза о—о диэтилдитиофосфорной кислоты**

В лаборатории и на научно-испытательной станции установили технологические параметры для синтеза о—о диэтилдитиофосфорной кислоты и соответствующей натриевой соли в простой аппаратуре.
Синтез о-о диэтилдитиофосфорной кислоты получается из $P_2O_5$ этилового спирта в реакционой среде из парафинового масла. Натриевую соль получают путем нейтрализации о,о-диэтилдитиофосфорной кислоты с водным раствором гидроокиси натрия. Этот способ имеет то преимущество что им можно работать в оптимальных условиях охраны труда, а с экономической точки зрения он производится при минимальном капиталовложении.


Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 3, p. 147
Д.К. 547.241.07


П. Томеску и К. Калецяну: **Рациональное использование кальция при производстве аммиачной соды и карбида**

Приводятся экономические преимущества интегрирования производства карбида с аммиачной содой и аммиака на одной и той же платформе. Применяется гидроокись кальция получаемой при выходе ацетилена при разложении хлорида аммония из аммиачной соды, окиси углерода получаемого при производстве карбида при синтезе аммиака.


Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 3, p. 153
Д.К. 661.842.621:661.321.32

# INHALT


N. BĂRBULESCU und C. BORNAZ

**Die Addition des Azetylens an die δ-dizyklischen Dizetone aus der Reihe des Dizyklohexyls R-Methans. ..... 129**

D. GRIGORIU und M. BOGDAN

**Experimentierung der Extraktion der alkylnaphtalischen Kohlenwasserstoffe mit Schwefeldioxyd und einer praffinischen Fraktion im Versuchsmasstab.... 133**

J. W. WOOLCOCK

**Ein neues Verfahren für die Gewinnung des Methanols bei Niederdruck..... 139**

F. BRODMAN, C. STULEANU, P. FEŢEANU C. STOENESCU und A. SĂVULESCU

**Beiträge zur Synthese des Indanthrenfarbstoffes GG (glänzendes Grün) 143**

N. ANGHELESCU

**Beiträge zur Synthese der o, 0,0-Diäthyldithiophosphorsäure ..... 147**

P. TOMESCU und C. CALEŢEANU

**Rationelle Nutzung des Kalziums bei der Herstellung des Ammoniaksodas und des Karbids ..... 153**

S. TRESTIANU

**Nichtanalytische Anwendungen der Gaschromatographie (II) ..... 157**

N. M. SOKOLOW, N. N. SEWRIUGOWA, und N. M. JAVORONKOW

**Untersuchungdes Phasengleichgewichts Dampf-flüssig Im System Akrylonitril-Unreinheiten..... 169**

V. PĂRĂUŞANU, C. SCODIGOR, M. ALBU und L. POPA

**Potentiometrische Bestimmung der Terephtalsäure und der Paratoluolsäure in Anwesenheit der bei der Oxydation des Paraxylens anfallenden Erzeugnissen.... 173**

M. A. ZUGRĂVESCU und P. GH. ZUGRĂVESCU

**Bestimmung der charakteristischen Grössen eines polydispersen Systems mit Hilfe der Absetzungswaage ..... 177**

R. SIMIONOVICI, H. AFTALION und F. ALBERT

**Dosierung einiger Arzneimittelerzeugnisse mit oberflächenaktiven Stoffen.... 181**

KURZREFERATE

V. KATONA

**Technik der zeitlichen Zersetzung, an einem automatischen Emissionsspektrometer angewandt ..... 137**

N. RĂŞEANU

**Bekmann-Transposition des Thioxantol-5,5-Dioxyd-Oxyms ..... 175**

E. PALIBRODA

**Laboratoriumelektrolysator. Entnahmequelle für Wasserstoff von konstanter Isotopkonzentration..... 175**


N. Bărbulescu und C. Bornaz: **Die Addition des Azetylens an die δ-dizyklischen Dizetone aus der Reihe des Dizyklohexyls R-Methans**

Es wird erstmalig die Äthynilierungsreaktion des Methylen-bis- Zyklohexanols mit monosodischem Azetylen in flüssigem Ammoniak untersucht. Das anfallende Äthynilkarbinol wurde einer chemischen Analyse unterzogen im Infrarotspektrum und dem Spektrum der magentischen Nuklearresonaz studiert, und die angestrebte Struktur nachgewiesen.


Rev. Chim. **20,** 1969, nr. 3, p. 129
D.K. 547.594.3:542.951.1


D. Grigoriu und M. Bogdan: **Experimentierung der Extraktion der alkylnaphtalischen Kohlenwasserstoffe mit Schwefeldioxyd und einer paraffinischen Fraktion im Versuchsmasstab**

Die Verfasser beschreiben die, an einer Versuchsanlage erzielten Ergebnisse bei der Extraktion der Alkylnaphtaline aus kathalytischen Krackpetroleum mit Schwefeldioxyd als Hauptlösungsmittel und einer leichten Paraffinfraktion als Sekundärlösungsmittel. Man untersuchte die Wirksamkeit der experimentierten Separation, zu welchem Zweck sowohl eine als auch zwei Extraktionssäulen in drei unterschiedlichen technologischen Schemata verwendet werden.


Rev. Chim. **20,** 1969, nr. 3, p. 133
D.K. 66.061.3:547.652


J. W. Woolcock: **Ein neues Verfahren für die Gewinnung des Methanols bei Niederdruck**

Im Aufsatz werden die Forschungen im Hinblick auf die Entwicklung eines neuen Verfahrens für die Gewinnung des Methanols bei Niderdruck dargelegt und hervorgehoben, dass die hierzu notwendigen niedrigen Temperaturen und Drücke eine sehr einfache und wirtschaftliche Ausführung der Anlagen ermöglichen.


Rev. Chim. **20,** 1969, nr. 3, p. 139
D.K. 661.721.


F. Brodman, C. Stuleanu, P. Feţeanu, C. Stoenescu und A. Săvulescu: **Beiträge zur Synthese des Indanthrenfarbstoffes G G (glänzendes Grün)**

Der Aufsatz enthält eine Studie der wichtigen Parameter, die in der Synthese des Farbstoffes eingreifen. Gleichzeitig werden einige Methoden der physikalisch-chemischen analythischen Kontrolle entlang der Phasen des Prozesses angeführt und die optimalen Bedingungen festgelegt, die zur Gewinnung eines Farbstoffs mit dem bekannten Bromierungsgrad führen.


Rev. Chim. **20,** 1969, nr. 3, p. 143
D.K. 668.812.51


N. Anghelescu: **Beiträge zur Synthese der o,o-Diäthyldithiophosphorsäure**

Es wurden die technologischen Parameter unter Labor- und Versuchsbedingungen für die Synthese der o,o-Diäthyldithiophosphorsäure und des betreffeden Natriumsalzes in einer einfachen Apparatur bestimmt.

Die Synthese der o,o-Diäthyldithiophosphorsäure erfolgt aus $P_2O_5$ und Äthylalkohol in Reaktionsmedium, Paraffinöl. Das Natriumsalz wurde durch die Neutralisierung der o,o-Diäthyldithiophosphatsäure mit wässriger Lösung des Natriumhydroxyds gewonnen.

Das Verfahren zeichnet sich durch optimale Arbeitssicherheit und die Benötigung minimaler Investitionen aus.


Rev. Chim. **20,** 1969, nr. 3, p. 147
D.K. 547.241.07


P. Tomescu und C. Caleţeanu: **Rationelle Nutzung des Kalziums bei der Herstellung des Ammoniaksodas und des Karbids**

Es werden die wirtschaftlichen Vorteile der integrierten Herstellung des Karbids, des Ammoniaksodas und des Ammoniaks in der gleichen Anlagenplattform hervorgehoben. In diesem Falle wird das bei der Gewinnung des Azetylens anfallende Kalzium für die Zersetzung des Ammoniumchlorids aus dem Ammoniaksoda und das bei der Herstellung der Karbids anfallende Kohlenoxyd bei der Synthese des Ammoniaks verwendet.


Rev. Chim. **20,** 1969, nr. 3, p. 153
D.K. 661.841.621:661.321.32

# SOMMAIRE


N. BĂRBULESCU et C. BORNAZ

**L'addition de l'cétylène aux δ-dicétones dicycliques de la série du dicyclohexil R-méthane ..... 129**

D. GRIGORIU et M. BOGDAN

**L'expérimentation à l'échelle pilote de l'extraction des hydrocarbures alkyl-naphtaléniques au bioxyde de soufre et une fraction légère paraffineuse..... 133**

J. W. WOOLCOCK

**Un nouveau procédé pour obtenir le méthanol à basse pression..... 139**

F. BRODMAN, C. STULEANU, P. FEȚEANU, C. STOENESCU et A. SĂVULESCU

**Contributions à la synthèse du colorant vert brillant indanthrène G.G..... 143**

N. ANGHELESCU

**Contributions à la synthèse de l'acide o,o-diéthyldithiophosphorique..... 147**

P. TOMESCU et C. COLEȚEANU

**L'utilisation rationnelle du calcium dans la fabrication de la soude ammoniacale et du carbide ..... 153**

S. TRESTIANU

**Les applications non-analytiques de la chromatographie à gaz. II..... 157**

N. M. SOKOLOV, N. N. SEVRIUGOVA et N. M. JAVORONKOV

**L'étude de l'équilibre de phase vapeurs-liquide du système acrylonitryl-impuretés ..... 169**

V. PĂRĂUȘANU, C. SCODIGOR, M. ALBU et L. POPA

**La détermination potentiométrique de l'acide téréphtalique et de l'acide paratoluique en présence des produits résultés de l'oxydation du paraxylène ..... 173**

M. A. ZUGRĂVESCU et P. GH. ZUGRĂVESCU

**La détermination des grandeurs caractéristiques d'un système polydisperse à l'aide de la balance de sédimentation.... 177**

R. SIMIONOVICI, H. AFTALION et F. ALBERT

**Le dosage de certains produits médicamenaux aux agents de surface actifs.... 181**

BRÈVES COMMUNICATIONS

V. KATONA

**La technique de la décomposition dans le temps appliquée à un spéctromètre automatique d'émission ..... 137**

V. RĂȘEANU

**La transposition Beckman de l'oxime de la thioxanthone du 5,5-dioxyde.... 175**

E. PALIBRODA

**Electrolyseur de laboratoire. Source d'hydrogène de concentration constante isotopique ..... 175**


N. Bărbulescu et C. Bornaz: **L'addition de l'acétylène aux δ-dicétones dicycliques de la série du dicyclohéxil R-méthane**

On étudie pour la première fois la réaction de l'ethynilation de la méthylène-bis-cyclohexanone avec de l'acétilure monosodique en ammoniac liquide. L'éthynil-carbinol obtenu a été étudié par analyse chimique, spectre en I.R. et spectre de résonance magnétique nucléaire, qui ont confirmé la structure proposée


Rev. Chim. **20,** 1969, nr. 3, p. 129
C.D. 547.594.3:542.951.1


D. Grigoriu et M. Bogdan: **L'expérimentation à l'échelle pilote de l'extraction des hydrocarbures alkyl-naphtaléniques au bioxyde de soufre et une fraction légère paraffineuse**

Les auteurs présentent les résultats des essais effectués dans une installation pilote au sujet de l'extraction des alkylnaphtalènes à partir d'un pétrole de cracking catalytique avec du bioxyde de soufre comme solvant secondaire.
Le but des essais était d'établir l'efficacité de la séparation étudiée en utilisant une ou deux colonnes d'extraction en trois schémas technologiques différents.


Rev. Chim. **20,** 1969, nr. 3, p. 133
C.D. 66.061.3:547.652


J. W. Woolcock: **Un nouveau procédé pour obtenir le méthanol à basse pression**

On présente les recherches qui ont abouti à la mise au point d'un nouveau procédé pour obtenir le méthanol à basse pression et on explique comment les faibles températures et pressions utilisées permettent la projection très simple et très économique de l'installation.


Rev. Chim. **20,** 1969, nr. 3, p. 139
C.D. 661.721


F. Brodman, C. Stuleanu, P. Feţeanu, C. Stoenescu et A. Săvulescu: **Contributions à la synthèse du colorant vert brillant Indanthrène G.G.**

L'article contient une étude des paramètres importants qui interviennent dans la synthèse du colorant. On indique en même temps certaines méthodes de contrôle analytique physique et chimique par phases du procès et on établit les conditions optimums qui permettent d'obtenir un colorant au degré de bromuration connu.


Rev. Chim. **20,** 1969, nr. 3, p. 143
C.D. 668.812.51


N. Anghelescu: **Contributions à la synthèse de l'acide o,o-diéthyldithiophosphorique**

On a établi les paramètres technologiques au laboratoire et en installation pilote pour la synthèse de l'acide o,o-diéthyldithiophosphorique et du sel de potassium respectif à l'aide d'un appareillage simple.
La synthèse de l'acide o,o-diéthyldithiophosphorique s'effectue à partir du $P_2O_5$ et d'alcool éthylique l'huile de parraffine servant comme milieu de réaction.
Le sel de sodium s'obtient par la neutralisation de l'acide o,o-diéthyldithiophosphorique avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.
Le procédé permet de travailler dans des conditions optimum en ce qui concerne la protection du travail et exige des investisements très réduits.


Rev. Chim. **20,** 1969, nr. 3, p. 147
C.D. 547.241.07


P. Tomescu et C. Caleţeanu: **L'utilisation rationnelle du calcium dans la fabrication de la soude ammoniacale et du carbide**

On présente les avantages économiques de l'intégration de la fabrication du carbide avec celle de la soude ammoniacale et de l'ammoniac sur la même plate-forme. On utilise l'hydroxyde de calcium résulté de la fabrication de l'acétylène pour décomposer la chlorure d'ammonium de la soude ammoniacale et on emploie l'oxyde de carbon résulté de la fabrication du carbide pour la synthèse de l'ammoniac.


Rev. Chim. **20,** 1969, nr. 3, p. 153
C.D. 661.842.621:661.321.32

## PETROCHIMIE

**Experiența operării unei instalații aplicînd procedeul Iso Siv pentru separarea alcanilor normali din amestecuri de hidrocarburi $C_5-C_7$.** Se expune experiența celor 13 luni de operare a primei instalații din Europa (de la rafinăria Erdölwerke Frisia AG-Emden-R. F. a Germaniei) pentru separarea *n*-alcanilor din amestecuri $C_5-C_7$. Ca materie primă servește o fracțiune de reformare 60—100°C și o benzină primară 35—95°C tratată prin procedeul Merox. Din alimentarea de 265 $m^3$/zi se separă pînă la 85 $m^3$/zi *n*-alcane, cu 150 p.p.m. sulf și max. 1% alchene, relativ îmbogățite în aromate. *n*-alcanii separați au 95% concentrație, efluentul avînd 98% alcani ramificați. Procedeul Iso Siv folosește site 5 Å, regenerate de 2—3 ori pe an „in situ". La o materie primă cu 30% *n*-alcani, consumurile sînt de $3 \cdot 10^5$ kcal/t, 23 kW/t și 30 $m^3$/t apă de răcire cu $\Delta t$ maximum 15°C.

Schmeling, F. și Heneka, H., Erdöl Kohle, **21**, nr. 11, noiemb. 1968, p. 705—707.

**Biosinteza proteinelor pornind de la petrol.** Cercetările începute în Franța, în anul 1957, privind sinteza proteinelor pe bază de petrol au dus la construirea, în anul 1963, a unei unități semi-industriale, aflată de atunci în funcționare continuă și care a furnizat cantități suficiente de concentrate proteinice pentru a se putea face o apreciere asupra calităților nutritive și aspectelor toxicologice ale noului produs. Concentratele obținute sînt de culoare deschisă, inodore și lipsite de gust, putînd fi consumate de oameni și animale într-un amestec cu alte alimente. Cercetările privind valoarea nutritivă a bioproteinelor sintetice, precum și aspectele toxicologice au dat rezultate suficient de concludente pentru a se putea trece în viitorul apropiat la construcția unei unități industriale cu o capacitate de 16 000 t proteine pe an.

Champagnat, A., Lainé, B. și Vernet, Ch., Chim. Ind., (Paris), Génie Chim., **100**, nr. 8, noiemb. 1968, p. 1 103—1 107.

## CHIMIE ANALITICA

**Cromatografie de solubilizare în strat subțire. II. Cetone.** În articolul precedent (cf. J. Chromatogr., **17**, 1965, p. 307) s-a indicat realizarea separării unor fenoli prin cromatografie pe strat subțire de schimbători de ioni polistirenici (Dowex 50 W-X8 în formă $H^+$) legați cu amidon și developare cu soluții apoase de compuși organici. Metoda este extinsă la cetone cu masă moleculară mare, folosind drept suport Amberlite CG-400 (200—400 mesh) în formă Cl, cu o grosime de 200 $\mu$, legat cu amidon și folosind pentru developare soluții apoase de metanol sau acetonă.

Sherma, J., Goldstein, D. A. și Lucek, R., J. Chromatogr., **38**, nr. 1, noiembr. 1968, p. 54—60.

**Contribuții recente ale cromatografiei în faza gazoasă la analiza polimerilor superiori.** Se discută aplicarea cromatografiei în fază gazoasă la analiza produselor rezultate la piroliza materialelor plastice (cromatografie pirolitică), stabilindu-se o teorie simplificată a cineticii descompunerii pe bază de temperatură programată. Se analizează concret rezultatele obținute în cazul policondensatelor feno-lformaldehidă și posibilitățile de aplicare ale acestei metode la alte produse industriale.

Guiochon, M. G., Chim. Ind. (Paris), **100**, nr. 8, noiemb. 1968, p. 1 108—1 120.

**Reducerea și detecția compușilor nitroaromatici pe strat subțire de gel de silice.** În stratul subțire de gel de silice se înglobează pulbere de Sn sau Zn. În acest mod se realizează cu acid clorhidric reducerea cantitativă a nitroderivaților. Metoda a fost verificată pe 3,5-dinitrobenzoații unor alcooli (etanol, *n*-propanol, *n*-butanol, 3-metil-1-butanol). Cromatografierea se realizează cu dietileter-eter de petrol. Sensibilitatea este de 3 $\mu$g.

Thawley, A. R., J. Chromatogr., **38**, nr. 3, dec. 1968, p. 399—400.

**Di-2-piridilcetoxima, un nou reactiv pentru determinarea spectrofotometrică a fierului$^{II}$.** Fier$^{II}$ se poate doza spectrofotometric în mediu de citrat alcalin cu di-2-piridilcetoximă, a cărei soluție etanolică este stabilă nedefinit. Rezultate optime se obțin la *p*H între 10,5 și 13,5; prezența cantităților însemnate de Co, Cu, Ni nu interferă, spre deosebire de dozarea cu o-fenantrolină.

Holland, W. J., Bozic, J. și Gerard, I. T., Analyt. Chim. Acta, **43**, nr. 3, dec. 1968, p. 417—421.

## APE REZIDUALE — POLUARE

**Lupta împotriva poluării atmosferice datorită industriilor chimice.** Se analizează poluarea atmosferică pe exemplul concret a trei instalații: 1) o uzină de acid sulfuric cu o capacitate de 200 t/zi $H_2SO_4$, care elimină în atmosferă 4,4 t/zi $SO_2$; 2) o instalație pentru fabricarea azotatului de bismut, proces însoțit de degajare de NO și $NO_2$; 3) o fabrică de îngrășăminte chimice fosfatice, prevăzută cu o instalație de recuperare a compușilor fluorurați. Soluțiile tehnice care pot duce la eliminarea totală a poluării atmosferice nu sînt totdeauna rentabile din punct de vedere economic, ceea ce face necesară continuarea cercetărilor pe această linie, precum și o legiferare specială privind uzinele a căror tehnologii duc la poluarea atmosferei.

Vaillant, G., Chim. Ind. (Paris) Génie Chim., **100**, nr. 8, noiemb. 1968, p. 1 244—1 249.

## ECONOMIE ȘI ORGANIZARE

**Realizări recente în domeniul conductelor pentru transportul amoniacului.** Se prezintă stadiul actual al exploatării conductelor magistrale pentru transportul amoniacului lichid și tendințele în perspectivă privind realizarea acestor proiecte.

Principalele cazuri analizate sînt conductele de 230 km în Mexic, de 52,4 km în Franța și R. F. a Germaniei, de 50 km în R.D.G.. și rețeaua de 3 000 km în S.U.A. Pentru fiecare tip de conductă se dau indicații asupra materialului de construcție, stațiilor de pompare, caracteristicile parcului de rezervoare la preluare și descărcare. De asemenea, sînt prezentate unele aspecte economice, respectiv cheltuielile de transport pe t·km, cît și comparația lor cu sistemele convenționale — cale ferată și transport fluvial.

* * * Nitrogen, **56**, noiemb.-dec. 1968, p. 29—26.

**Principii organizatorice de bază la punerea în funcțiune a instalațiilor chimice.** Articolul reprezintă o comunicare făcută de institutul pentru organizare și planificare „Carl Schorlemmer" — Leuna (R.D.G.) privind sarcinile organizațiilor de proiectare, de construcții și ale beneficiarului în pregătirea și desfășurarea cu succes a punerii în funcțiune a instalațiilor chimice în condițiile din Republica Democrată Germană.

Materialul cuprinde 17 referiri bibliografice și 5 scheme.

Uhlmann, T., Chem. Technik. (Berlin), **20**, nr. 11, noiemb. 1968. p. 649—653.

REVISTA DE CHIMIE, organ al Ministerului Industriei Chimice și al Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor din Republica Socialistă România (C.N.I.T.). Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere. Redacția: București, Bd. N. Bălcescu nr. 16, Sectorul I, telefon 16.78.78. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere, telefon 14.72.10/184, Bd. N. Bălcescu nr. 16, cont 640.301—13, Banca Națională a Republicii Socialiste România. Filiala Sector I, București. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 8. Taxele poștale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 10/50/1968.

Tiparul executat la Întreprinderea poligrafică « ARTA GRAFICĂ », Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București

Index 43404

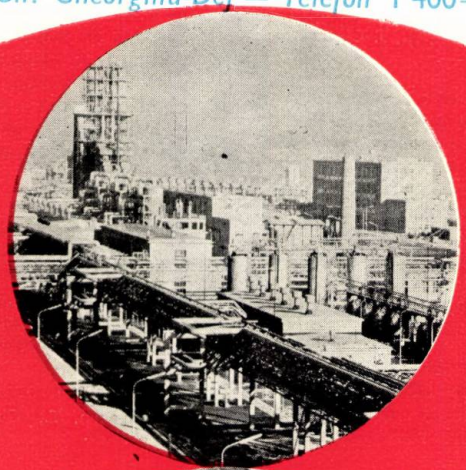
# COMBINATUL

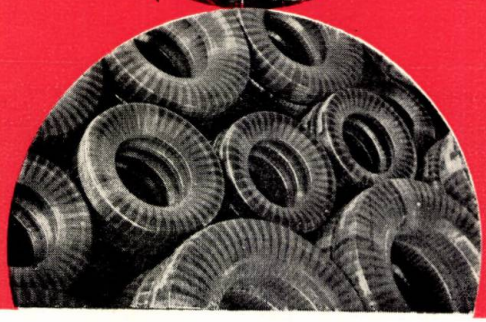
de

# CAUCIUC SINTETIC

## ȘI PRODUSE PETROCHIMICE

*Oraș Gh. Gheorghiu-Dej — Telefon 1 400—1 401*





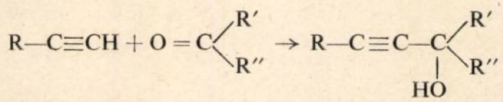
*Produce și livrează:*

CAUCIUC BUTADIEN STIRENIC *1500*
CAUCIUC BUTADIEN STIRENIC *1502*
CAUCIUC BUTADIEN STIRENIC *1712*
POLISTIREN CELULAR EXPANDAT
POLISTIREN $PAS_1$
POLISTIREN $PAS_2$ (REZISTENT LA ȘOC)
POLISTIREN $PAS_4$
POLISTIREN
ACETONĂ TEHNICĂ DE SINTEZĂ
FENOL TEHNIC DE SINTEZĂ

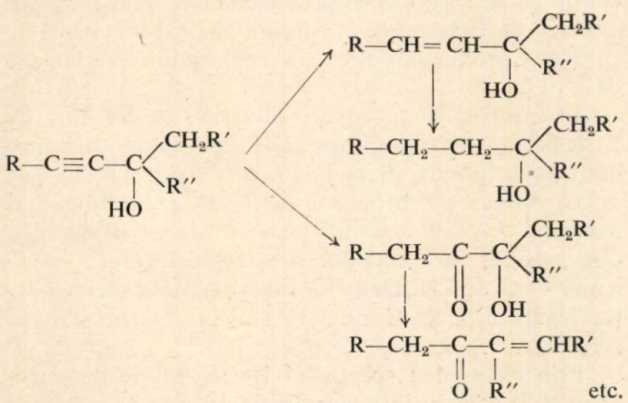
N. Bărbulescu şi C. Bornaz

# ADIŢIA ACETILENEI LA δ-DICETONELE DICICLICE DIN SERIA DICICLOHEXIL R-METANULUI

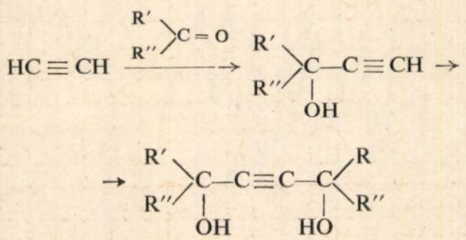
Reacţia de condensare a unui compus carbonilic cu compuşii acetilenici adevăraţi a fost descrisă aproape concomitent de Neff [1] şi Favorski [2] şi a cunoscut o largă extindere în domeniul sintezei organice:



Introducerea unei triple legături în molecula organică prezintă importanţă, datorită posibilităţilor de transformare a acesteia în alte funcţiuni:

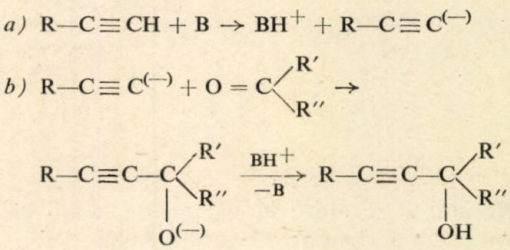


Folosirea acetilenei în reacţia Neff-Favorski a deschis largi perspective, deoarece există posibilitatea sintezei monoalcoolilor acetilenici şi dialcoolilor acetilenici:



În funcţie de condiţiile experimentale, rezultă fie alcoolii, fie diolii acetilenici.

Reacţia constă dintr-un atac nucleofil la grupa carbonil de către carbanionul format prin acţiunea bazei asupra compusului acetilenic:

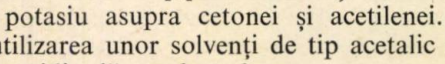


**Procedee experimentale:**

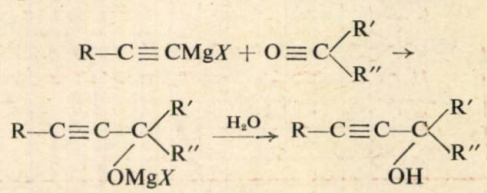
a. *Procedeul Neff* [1] perfecţionat de o serie de autori (Arens [3], Isler [4], Inhoffen [5] etc.), care constă în formarea acetilurii de sodiu cu ajutorul sodiului metalic. În mod frecvent se foloseşte varianta Hess şi Munderloh [6], în care se prepară o soluţie amoniacală de amidură de sodiu obţinută prin adăugarea sodiului în amoniac lichid anhidru, în prezenţa azotatului feric, prin care se trece un curent de acetilenă şi apoi se adaugă compusul carbonilic.

b. *Procedeul Favorski* [2] constă în acţiunea hidroxidului de potasiu asupra cetonei şi acetilenei. În acest caz, utilizarea unor solvenţi de tip acetalic sau dialchilformamidic dă rezultate bune.

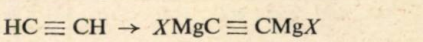
c. *Procedeul Ioţici* [7], descris în anul 1903, prevede transformarea compusului acetilenic în derivat organomagnezian mixt prin reacţia:



care apoi reacţionează conform reacţiei Grignard:

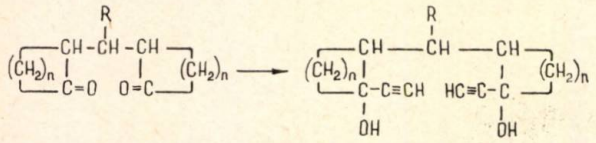


Acetilena poate forma, prin dublă reacţie, un compus organodimagnezian:



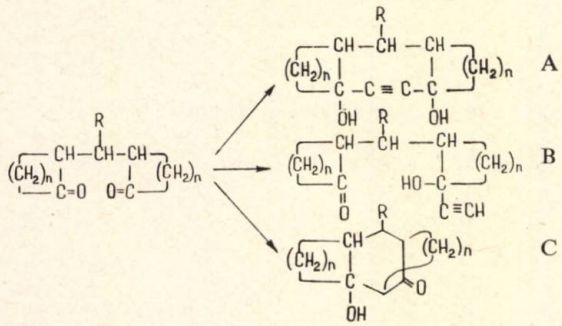
Pentru fiecare caz în parte trebuie aleasă cea mai potrivită metodă, pentru a evita reacţiile secundare.

În această lucrare s-au studiat condițiile de obținere a unor 1,5-diolidiacetilenici prin reacția Neff-Favorski a 1,5-dicetonelor:



Extinderea acestei reacții la astfel de compuși este importantă, deoarece dă posibilitatea obținerii de diverși compuși rezultați prin modificarea legăturii triple.

Dintre reacțiile care ar micșora randamentul în 1,5-diolii acetilenici se menționează următoarele:



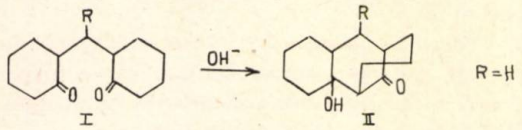
*Reacția A* ar duce la închiderea unui ciclu de 7 atomi care ar conține o legătură triplă.

Într-un astfel de sistem, 4 atomi sînt situați pe aceeași linie, deci închiderea de ciclu este defavorizată.

*Reacția B* ar fi favorizată în cazul cînd se folosește un exces de δ-dicetonă.

*Reacția C*, de formare a β-ciclocetolilor triciclici, decurge în mediu bazic și trebuie să se evite condițiile care o favorizează, întrucît sînt compuși cristalini, au temperatură ridicată de topire și solubilitate redusă în mulți solvenți, impurificînd 1,5-diolii acetilenici.

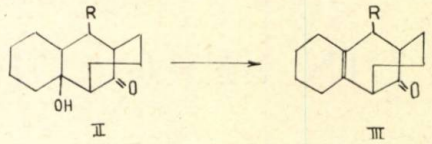
Aplicînd procedeul Favorski s-a constatat că metilenbisciclohexanona (I) se transformă aproape cantitativ în β-ciclocetolul triciclic corespunzător (II):



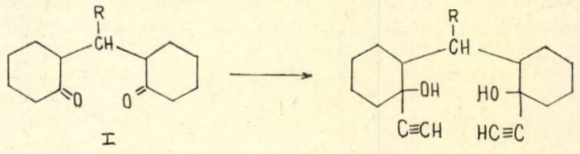
De asemenea, în reacția Ioțici, rezultă un amestec complex din care se separă cetolul respectiv în proporție considerabilă. Aceasta demonstrează că, în acest caz, mediul bazic favorizează cetolizarea, fenomen constatat în alte numeroase cazuri.

Un aspect favorabil îl constituie însă faptul că β-ciclocetolii triciclici reacționează cu viteză mică în reacția de condensare nucleofilă a acetilenei cu gruparea carbonil din sistemul biciclic (3,3,1) nonanic.

Chiar și cetonele β, γ-nesaturate (III) obținute prin deshidratarea β-ciclocetolilor (II) se recuperează cantitativ din mediul reacției de etinilare.



Efectuînd reacțiile de etinilare în soluție de amoniac lichid cu amidură de sodiu proaspăt preparată, se constată că prin adăugarea treptată de δ-dicetonă, rezultă 1,5-diacetinildiolul respectiv — substanță cristalină, solubilă în eter, acetonă, cloroform, benzen, ciclohexan, bromoform:



IV. R = H, p.t. = 1340 °C

Pentru separarea acestuia, după terminarea reacției, amoniacul este evaporat, reziduul se tratează cu apă și se extrage cu eter prin procedeul de extracție continuă. Recristalizarea produsului s-a făcut dintr-un amestec de ciclohexan — *n*-hexan în raport de 3:1. În cazul produsului (IV) s-a obținut un randament de 78,1%.

În spectrul IR al compusului (IV) se constată că a dispărut frecvența caracteristică grupei carbonil, din cetona inițială, de la 1 710 $cm^{-1}$ (fig. 1).

În pastilă de bromură de potasiu în domeniul 3 300 $cm^{-1}$ se află o bandă lată, caracteristică legăturii OH asociat, care acoperă și vibrația legăturii acetilenice — C ≡ CH. Datorită simetriei moleculei, vibrația legăturii C ≡ C nu apare decît foarte slab la 2 110 $cm^{-1}$.

Prin efectuarea spectrului IR în soluție de tetraclorură de carbon la concentrația $10^{-2}$ m se obține o separare a benzilor ν OH liber la 3 620 $cm^{-1}$ și ν C ≡ CH la 3 320 $cm^{-1}$ (fig. 2).

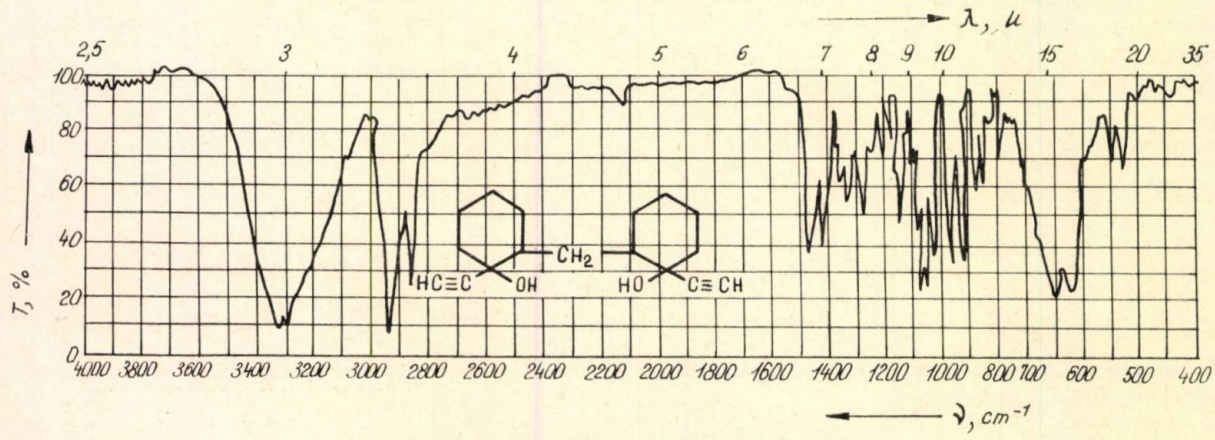



Fig. 1. Spectrul IR în pastilă de KBr 4/800 mg.

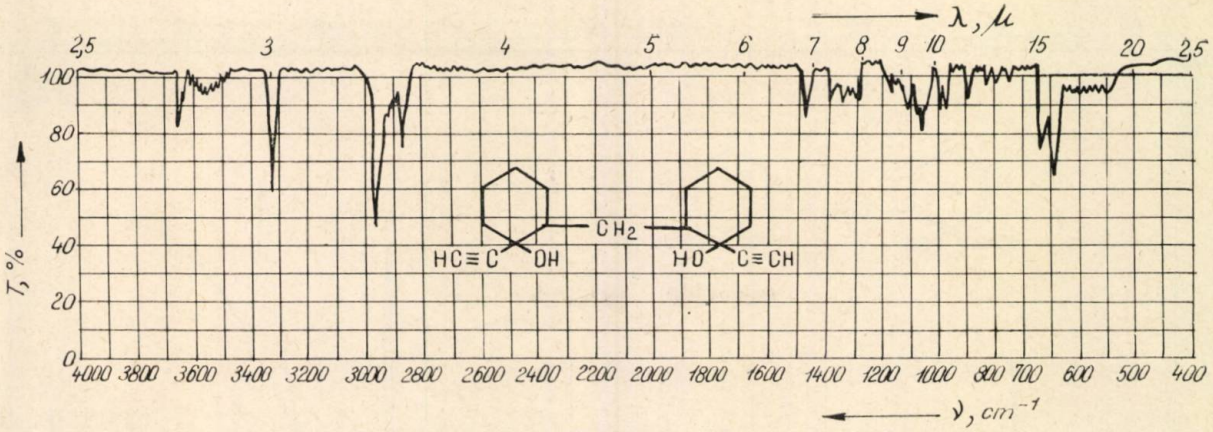



Fig. 2. Spectrul IR în soluție de $CCl_4$ la concentrație de $10^{-2}$ m.

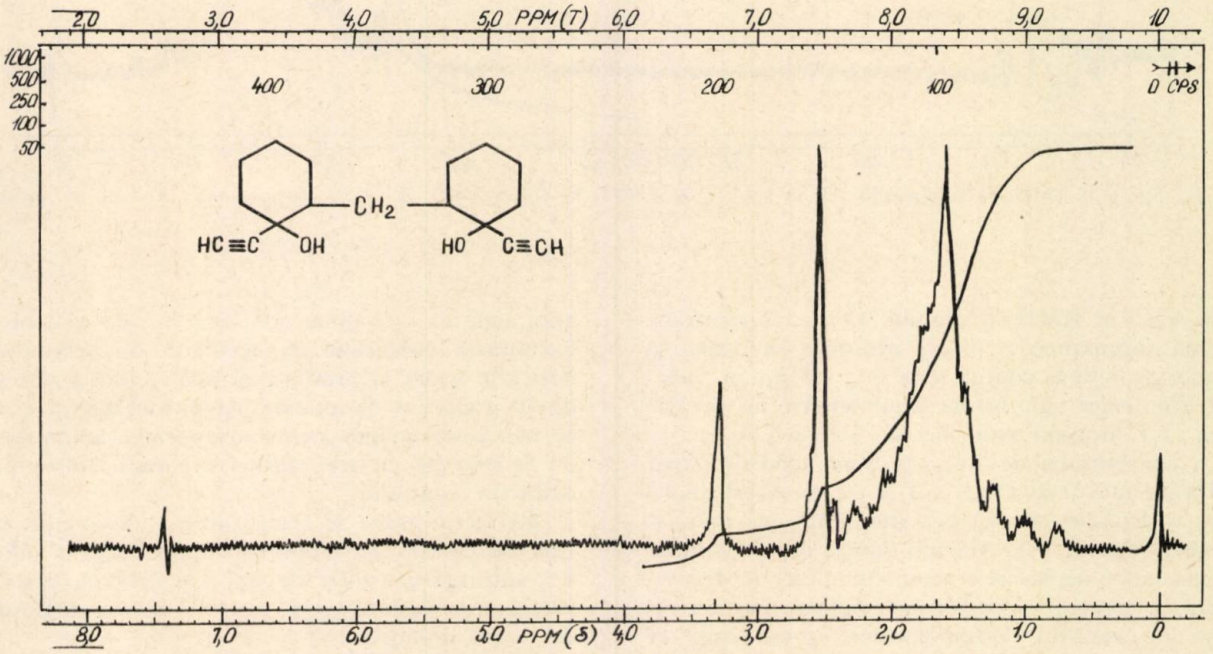



Fig. 3 *a*. Spectrul RMN al compusului IV în soluție de $CDCl_3$ la concentrație de 10%.

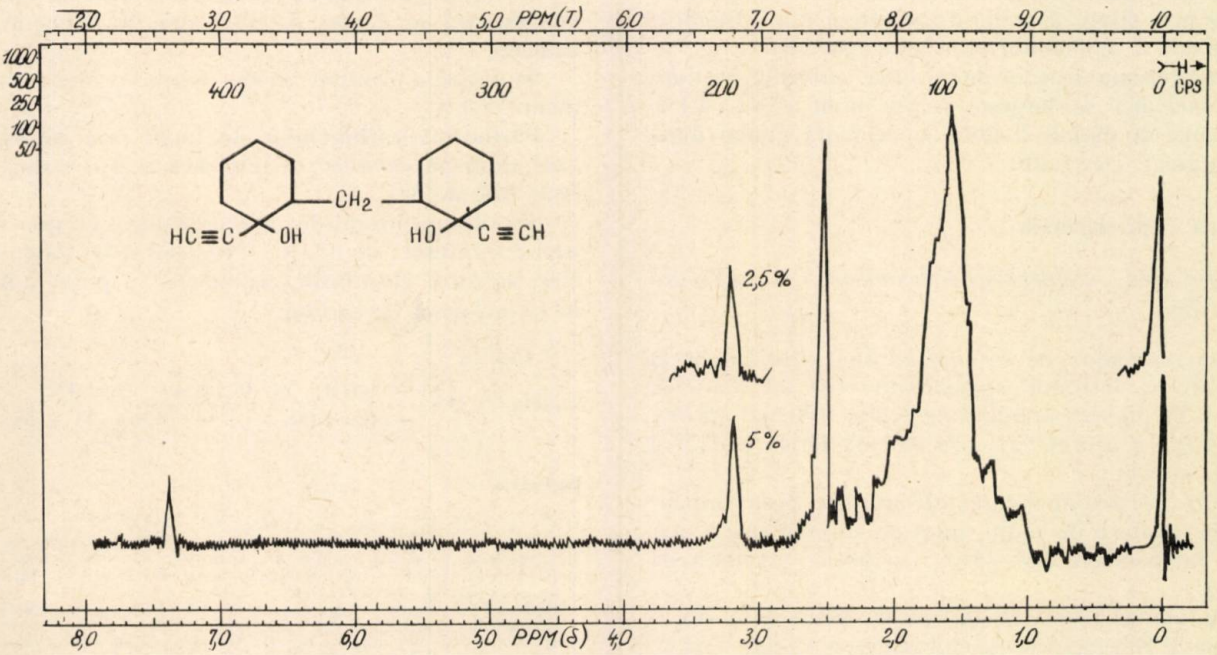



Fig. 3 *b*. Spectrul RMN al compusului IV în soluție de $CDCl_3$ la concentrațiile: 5% și 2,5%.

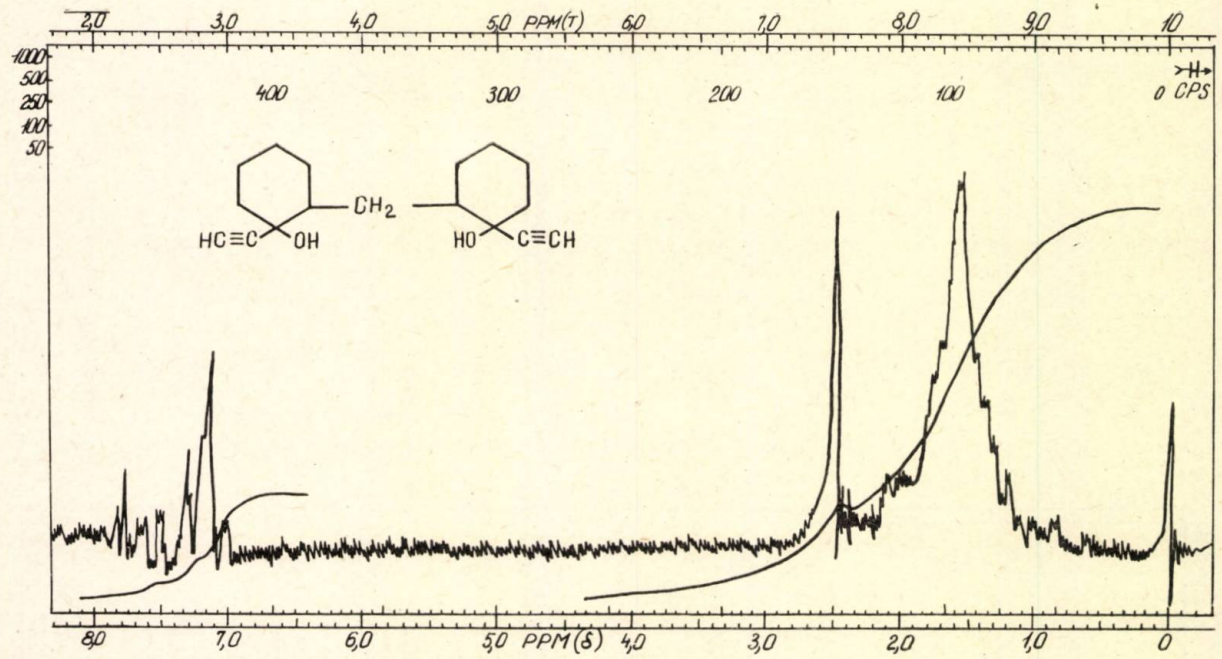



Fig. 3 *c*. Spectrul RMN al compusului IV în soluție de $CDCl_3$ la concentrație de 2,5% în prezența urmelor de piridină.

În spectrul RMN al diolului IV, la concentrație maximă (aproximativ 10%), protonii metilenici și metinici apar bine conturați la $\delta = 1{,}6$ p.p.m., protonii acetilenici sub forma unui semnal fin la 2,65 p.p.m., iar protonii oxidrilici la 3,32 p.p.m.

La concentrația de 10%, protonii oxidrilici apar sub forma unui singlet la $\delta = 3{,}32$ p.p.m. Acest singlet suferă o deplasare cu 6 c.p.s. spre cîmp mai mare la o concentrație de 5%. Mărind diluția la 2,5%, nu se mai constată o deplasare a semnalului, fapt ce demonstrează că protonii oxidrilici sînt implicați în acest caz numai în asociații intramoleculare prin punți de hidrogen. La concentrații mai mari în diol, sînt prezente și asociațiile intermoleculare, a căror pondere scade prin diluție și avînd drept consecință deplasarea observată a semnalului protonilor oxidrilici.

În prezența urmelor de piridină, semnalul protonilor oxidrilici se lărgește foarte mult (2,92—4,15), prezența sa putînd fi pusă în evidență numai după integrarea spectrului.

## Partea experimentală

*Condensarea metilenbisciclohexanonei cu acetilură de sodiu*

Într-un balon de 750 ml cu trei gîturi, răcit la —35°C, se introduc aproximativ 450 ml amoniac lichid. Se prepară amidură de sodiu, utilizînd aproximativ 0,2 g azotat feric sau clorură ferică și 11,5 g sodiu metalic.

Prin trecerea unui curent de acetilenă peste suspensia de amidură de sodiu, timp de aproximativ 5 ore, la o temperatură de —35°C, se obține acetilura de sodiu.

Se adaugă apoi, sub agitare, în decurs de o oră, o soluție de 50 g metilenbisciclohexanonă, cu p.t. =53°C, dizolvată în 70 ml eter etilic anhidru. Se continuă apoi agitarea încă două ore, timp în care se continuă barbotarea curentului de acetilenă. Se descompune derivatul sodat al produsului, adăugîndu-se un exces de 30 g clorură de amoniu fin pulverizată și se lasă să stea peste noapte, pentru evaporarea amoniacului.

Se extrage cu eter partea organică, folosind un extractor continuu.

Extractul eteric se spală succesiv cu soluție saturată de clorură de amoniu, soluție de acid sulfuric 5% saturată cu sulfat de sodiu și apoi cu o soluție saturată de bicarbonat de potasiu. Se usucă pe sulfat de sodiu anhidru.

Se îndepărtează eterul pe baie de apă, iar reziduul ce constituie produsul de condensare, lăsat în repaus, cristalizează în decurs de 1—2 ore, la temperatura camerei.

Se obține o cantitate de 49,8 g produs brut, randament 78,1%.

Purificarea carbinolului s-a făcut prin recristalizare dintr-un amestec de ciclohexan — *n*-hexan, în proporție de 3:1.

S-a obținut un produs alb, cristalizat, cu punct de topire constant, de 134°C. Produsul este solubil în eter, acetonă, cloroform, ciclohexan, și puțin solubil în tetraclorură de carbon.

*Analiză :*

$C_{17}H_{24}O_2$ (IV) — găsit, %: C 78,49; H 9,45.
— calculat, %: C 78,46; H 9,23.


**Bibliografie**

1. Neff, J. V. În: Liebigs Ann. Chem., **308**, 1899, p. 264.
2. Favorski, A. E. În: Zh. Rusk. Fiz. Khim. Obsch., **32**, 1900, p. 652.
3. Arens, I. F. și van Dorp, D. A. În: Rec. **68**, 1949, p. 606.
4. Isler, C., Huber, W., Ronco, A. și Kofler, M. În: Helv Chim. Acta., **30**, 1947, p. 1911.
5. Inhoffen, M. H., Logemann, W., Hohlweg, W. și Seuni, A. În: Ber. Dtsch. Chem. Ges., **71**, 1938, p. 1029.
6. Hess, K. și Munderloh, H. În: Ber. Dtsch. Chem. Ges., **51**, 1918, p. 377.
7. Ioțici, I. I. În: Zh. Rusk. Fiz. Khim· Abstch., **35**, 1903, p. 1269.


△ △ △

D. Grigoriu şi M. Bogdan

# EXPERIMENTAREA LA SCARĂ-PILOT A EXTRACŢIEI HIDROCARBURILOR ALCHILNAFTALENICE CU BIOXID DE SULF ŞI O FRACŢIUNE UŞOARĂ PARAFINOASĂ

Într-o serie de lucrări anterioare [1, 2, 3, 4], au fost tratate aspectele fundamentale ale procesului de extracţie cu doi solvenţi selectivi, aplicat în vederea separării hidrocarburilor aromatice şi în special a hidrocarburilor alchilnaftalenice de cele alchilbenzenice.

Prezenta lucrare a avut drept scop experimentarea într-o instalaţie-pilot a extracţiei alchilnaftalinelor dintr-o materie primă adecvată, cu bioxid de sulf, ca solvent principal, şi o fracţiune uşoară parafinoasă, ca solvent secundar. Obiectivele concrete urmărite au constat în stabilirea eficienţei separaţiei, folosind una sau două coloane de extracţie, în trei scheme tehnologice diferite, lucrînd cu anumite raţii de solvenţi, precum şi cunoaşterea calităţii produselor obţinute.

În vederea alegerii unei materii prime adecvate, au fost analizate mai multe fracţiuni de petrol, diferite în ceea ce priveşte conţinutul de hidrocarburi aromatice totale şi de naftalină, mono- şi dimetilnaftaline. Analizele sînt redate în tabela 1.

**Tabela 1**

CONŢINUTUL DE ALCHILNAFTALINE DETERMINAT CROMATOGRAFIC ÎN DIFERITE PETROLURI

| Tipuri de petrol | Alchilnaftaline, % gr. | Total aromatice, % gr. |
|---|---|---|
| Petrol de cracare catalitică | 9,9 | 46,5 |
| Petrol distilat din ţiţei A | 6,7 | 32,0 |
| Petrol distilat din ţiţei C | 2,1 | 18,0 |
| Petrol de rupere de viscozitate | 2,0 | 36,0* |
| Petrol de cocsare întîrziată | 0,8 | 26,5* |

* Inclusiv olefine.

Determinarea naftalinelor a fost făcută cromatografic şi a fost limitată la compuşii menţionaţi pentru care s-a dispus de etaloane. Hidrocarburile aromatice totale au fost determinate prin metoda A.S.T.M. nr. D 1319/1961 şi convertite în % gr. Deci în restul hidrocarburilor aromatice sînt cuprinse şi alchilnaftaline mai grele. Prezenţa acestora rezultă din faptul că prin hidrodezalchilarea unui extract aromatic, conţinutul de hidrocarburi naftalenice uşoare, determinat cromatografic, a crescut în anumite condiţii de experimentare la o valoare de aproape două ori mai mare decît s-a găsit în extractul ca atare.

Din tabela 1 rezultă că petrolul de cracare catalitică, prin compoziţia sa şi avînd în vedere şi cantităţile în care este produs, constituie o sursă importantă de alchilnaftaline, mai ales dacă se are în vedere că, în condiţii mai severe de operare a instalaţiei de cracare, conţinutul de hidrocarburi naftalenice este mai ridicat decît cel arătat.

Analiza detaliată a petrolului de cracare catalitică, precum şi a fracţiunii uşoare parafinoase folosite ca solvent secundar, este arătată în tabela 2.

**Tabela 2**

CARACTERISTICILE FRACŢIUNILOR (MATERIE PRIMĂ ŞI SOLVENT SECUNDAR) FOLOSITE ÎN EXPERIMENTĂRI

| Caracteristici | Petrol de cracare catalitică (materie primă) | Fracţiune parafinoasă (solvent secundar) |
|---|---|---|
| Denstiate la 20°C | 0,8620 | 0,7241 |
| Greutate moleculară | 173 | |
| Alchilnaftaline (cromatografic), % gr. | 9,9 | |
| din care: | | |
| naftalină, % gr. | 0,4 | |
| α-metilnaftalină, % gr. | 1,3 | |
| β-metilnaftalină, % gr. | 2,6 | |
| dimetilnaftalină, % gr. | 5,6 | |
| Total aromatice, % gr. | 46,5 | 2,7 |
| Punct de congelare, °C | —30 | |
| Punct de anilină, °C | 46,4 | |
| Indice Diesel | 38 | |
| Înălţimea flăcării fără fum, mm | 12 | |
| Cifra de brom, % gr. | 8,2 | |
| Raport atomic H/C | 1,72 | |
| Distilare, °C: | | |
| iniţial | 200 | 83 |
| 10% | 225 | 87 |
| 50% | 256 | 93 |
| 90% | 286 | 104 |
| final | 300 | 118 |

Cercetările s-au efectuat într-o instalaţie de extracţie (fig. 1), compusă din două părţi principale: partea de extracţie cu funcţionare continuă şi partea de îndepărtarea a solventului cu funcţionare discontinuă. În figura 1 este reprezentată o singură coloană de extracţie, dar instalaţia este prevăzută cu două astfel de coloane, care pot funcţiona în diferite variante.

Coloanele de extracţie sînt formate fiecare din şapte tronsoane (diametrul 80 mm, înălţimea 500 mm

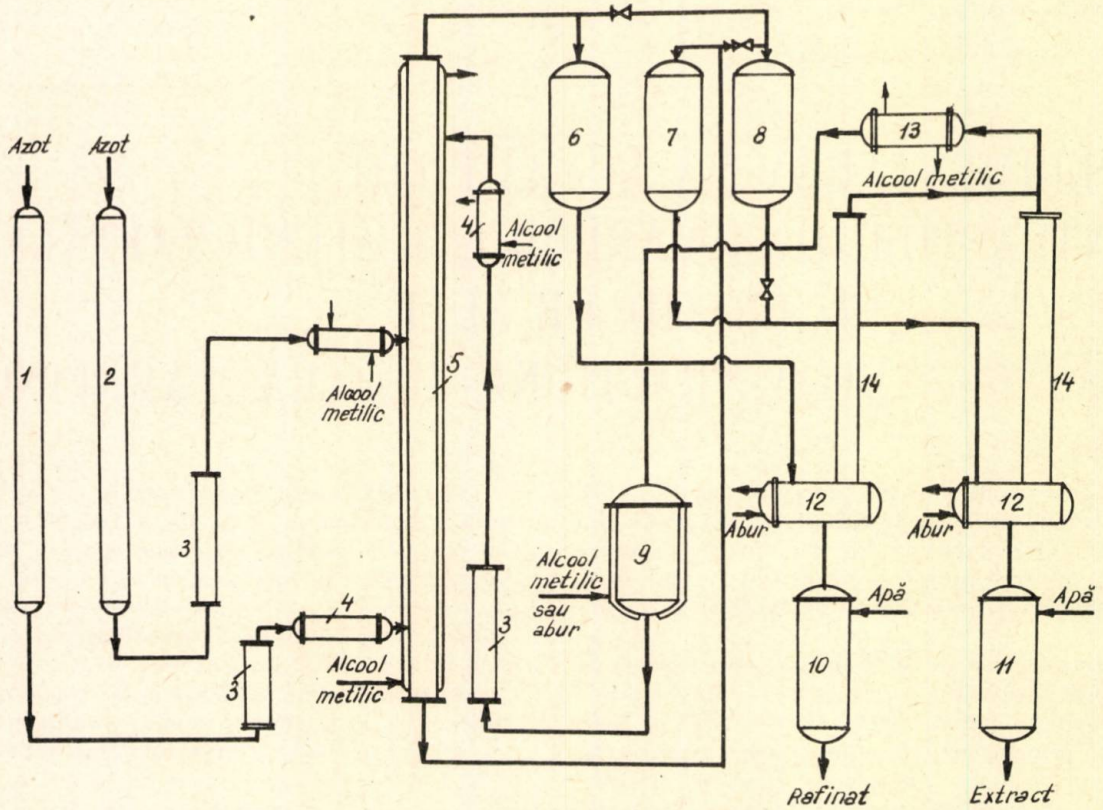



Fig. 1. Schema instalaţiei de extracţie cu bioxid de sulf şi o fracţiune parafinoasă:
*1* — vas de alimentare de materie primă; *2* — vas de alimentare fracţiune parafinoasă; *3* — uscător; *4* — răcitor; *5* — coloană de extracţie; *6* — vas soluţie rafinat; *7* — vas soluţie extract; *8* — vas colectare produse neconforme; *9* — vas alimentare dizolvant; *10* — *11* — vas spălător; *12* — evaporator; *13* — condensator; *14* — coloană recuperare $SO_2$.

fiecare), din care cinci umplute pe o înălţime de 300 mm cu inele Raschig (10 × 10 × 2 mm), iar două tronsoane la capetele fiecărei coloane sînt goale, pentru decantarea soluţiei de rafinat, respectiv de extract. Un astfel de extractor realizează între 3 şi 5 echilibre teoretice, în funcţie de natura materiei prime folosite. Aranjamentul fluxurilor în figura 1 este cel clasic, folosit la extracţia fracţionată cu doi solvenţi [5, 6].

Dintre posibilităţile tehnologice de funcţionare, cu instalaţia descrisă, s-au studiat următoarele variante:

1. Extracţia realizată într-un singur extractor (cazul din figura 1).

2. Extracţia realizată în două extractoare:

Varianta a): Reextracţia soluţiei de extract în cea de-a doua coloană cu solvent secundar.

Varianta b): Reextracţia soluţiei de rafinat în cea de-a doua coloană cu solvent principal.

## 1. Extracţia într-un singur extractor

Principalele rezultate obţinute ca medie a cel puţin trei experienţe sînt prezentate în tabela 3. În datele respective, prin rafinat sau extract „cu fracţiune parafinoasă", se înţelege produsul din care s-a îndepărtat numai bioxidul de sulf. Rafinatul, respectiv extractul „fără fracţiune parafinoasă", reprezintă produsul din care s-au îndepărtat ambii solvenţi. Raţiile de solvenţi sînt întotdeauna exprimate prin raportul în greutate al acestora faţă de amestecu supus extracţiei.

Din tabela 3 rezultă că, la aceeaşi temperatură de extracţie (—25°C), mărirea raţiei de bioxid de sulf, cu menţinerea constantă a raţiei de solvent secundar, respectiv mărirea raţiei de solvent secundar la raţie constantă de bioxid de sulf, duce la efecte similare cu cele stabilite la extracţia într-un singur echilibru [1].

Analizînd datele din tabela 3, rezultă că alegerea raţiei de bioxid de sulf de 3,2/1 şi a celei de fracţiune parafinoasă în jur de 1/1 (raţii moderate), în condiţiile menţionate de eficacitate ale coloanei de extracţie, duce la rezultate convenabile, prin obţinerea unor extracte practic lipsite de hidrocarburi parafinice şi o recuperare bună a alchilnaftalinelor (88,9%).

## 2. Extracţia cu două extractoare

*Varianta a.* În prima coloană, la partea superioară se introduce bioxidul de sulf, iar la partea inferioară materia primă; în coloana a doua, la partea superioară intră soluţia de extract din prima coloană, iar la partea inferioară, fracţiunea parafinoasă. Rafinatul obţinut la vîrful primei coloane se denumeşte rafinat 1, iar acela obţinut la vîrful coloanei a doua, rafinat 2. Acesta din urmă după îndepărtarea bioxidului de sulf şi a fracţiunii parafinoase, a fost reintrodus în materia primă faţă de care prezintă un conţinut de alchilnaftaline apropiat. La baza coloanei a doua se separă soluţia de extract, din care, după îndepărtarea solvenţilor, se obţine extractul finit.

**Tabela 3**

EXTRACȚII ÎN CONTRACURENT CU BIOXID DE SULF ȘI FRACȚIUNE PARAFINOASĂ
TEMPERATURA DE EXTRACȚIE: −25°C

| Rații (greutate) | | Conținut de $SO_2$, % gr. | | Conținut de fracțiune parafinoasă, % gr. | | Randamente, % gr. | | | | Rafinat | | | Extract | | | Selectivitate pentru alchilnaftaline față de restul aromatice |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | cu fracțiune parafinoasă | | | fără fracțiune parafinoasă | | | | | recuperare ** | | |
| $SO_2$/materie primă | fracțiune parafinoasă/materie primă | soluție rafinat | soluție extract | rafinat cu fracțiune parafinoasă | extract cu fracțiune parafinoasă | rafinat | extract | pierderi | rafinat | extract* | alchilnaftaline (cromatografic), % gr. | rest aromatice, % gr. | total aromatice, % gr. | alchilnaftaline (cromatografic), % gr. | rest aromatice, % gr. | total aromatice, % gr. | alchilnaftaline, % gr. | total aromatice, % gr. | |
| 2/1 | 0,7/1 | 10,8 | 81,8 | 44 | 24,5 | 73,5 | 23,0 | 3,8 | 72,5 | 27,5 | 1,5 | 19,9 | 21,4 | 30,5 | 68,5 | 99,0 | 88,2 | 62,3 | 5,82 |
| 3,2/1 | 0,44/1 | 10,1 | 86,0 | 40 | 23,0 | 62,0 | 34,0 | 4,0 | 64,0 | 36,0 | 1,1 | 16,6 | 17,7 | 28,0 | 67,4 | 95,4 | 93,7 | 75,1 | 6,31 |
| 3,2/1 | 0,7/1 | 9,9 | 87,3 | 48 | 26,0 | 72,1 | 24,0 | 3,9 | 70,6 | 29,4 | 1,25 | 18,95 | 20,2 | 29,5 | 68,7 | 97,7 | 90,8 | 67,0 | 6,59 |
| 3,2/1 | 1,1/1 | 9,7 | 88,4 | 55 | 28,5 | 77,5 | 18,5 | 4,0 | 73,6 | 26,4 | 1,45 | 20,45 | 21,9 | 32,0 | > 67,0 | > 99 | 88,9 | 59,0 | 6,77 |
| 4,4/1 | 0,7/1 | 8,9 | 90,6 | 52 | 27,3 | 71,2 | 25,0 | 3,8 | 68,4 | 31,6 | 1,0 | 18,3 | 19,3 | 28,5 | 67,7 | 96,3 | 92,0 | 70,2 | 7,58 |

* Inclusiv pierderi (în jur de 1,5% gr.).
** S-a raportat la suma produselor din rafinat și extract.

**Tabela 4**

EXTRACȚIE ÎN DOUĂ COLOANE CU REEXTRACȚIA SOLUȚIEI DE EXTRACT (VARIANTA a)

Rație $SO_2$/materie primă (greutate): 3,2/1
Temperatură de extracție: −18°C (coloana 1); −25°C (coloana 2)

| Rație fracțiune parafinoasă/materie primă (greutate) | 0,42/1 | 0,56/1 |
|---|---|---|
| Soluție rafinat 1: $SO_2$, % gr. | 8,1 | 8,4 |
| Rafinat 1 | | |
| Alchilnaftaline (cromatografic), % gr. | 0,5 | 0,6 |
| Total aromatice, % gr. | 6,0 | 7,1 |
| Soluție rafinat 2: $SO_2$, % gr. | 16,0 | 17,0 |
| Rafinat 2 cu fracțiune parafinoasă | | |
| Conținut fracțiune parafinoasă, % gr. | 55,0 | 65,0 |
| Rafinat 2 | | |
| Alchilnaftaline (cromatografic), % gr. | 5,4 | 7,5 |
| Total aromatice, % gr. | 46,5 | 63,0 |
| Soluție extract: $SO_2$, % gr. | 86,0 | 87,0 |
| Extract cu fracțiune parafinoasă | | |
| Conținut de fracțiune parafinoasă, % gr. | 27,0 | 29,5 |
| Extract | | |
| Alchilnaftaline (cromatografic), % gr. | 28,8 | 31,2 |
| Total aromatice, % gr. | 97,6 | > 99,0 |
| Randament cu fracțiune parafinoasă | | |
| Rafinat 1, % gr. | 34,8 | 33,6 |
| Rafinat 2, % gr. | 30,3 | 37,4 |
| Extract, % gr. | 31,0 | 25,0 |
| Pierderi, % gr. | 3,9 | 4,0 |
| Randament fără fracțiune parafinoasă | | |
| Rafinat 1, % gr. | 49,5 | 52,5 |
| Rafinat 2, % gr. | 18,5 | 19,5 |
| Extract *, % gr. | 32,0 | 28,0 |
| Randamente fără fracțiune parafinoasă raportate la suma rafinat + extract | | |
| Rafinat, % gr. | 60,8 | 65,2 |
| Extract *, % gr. | 39,2 | 34,8 |
| Recuperare ** | | |
| Alchilnaftaline, % gr. | 97,0 | 95,0 |
| Total aromatice, % gr. | 91,2 | 88,2 |

* Inclusiv pierderi (de ordinul a 2,5% gr.).
** S-a raportat la suma produselor din rafinat și extract.

Amestecarea rafinatului 2 cu materia primă s-a făcut în proporția randamentului. S-au efectuat mai multe recirculări, dar se consideră că numărul acestora nu a fost suficient de mare pentru a se atinge starea constantă de regim.

Rezultatele obținute (tabela 4), deși sînt informative, prezintă interes. Avantajele acestei variante constau în aceea că, practic, la aceeași calitate de extract, ca în cazul unei singure coloane, randamentul este mai mare (34,8%, față de 26,4%) și recuperarea alchilnaftalinelor este mai bună (95%, față de 88,9%), utilizînd o rație mai mică de solvent secundar (0,56/l, față de 1,1/l). Analizele produselor obținute în această variantă de operare, ca și în aceea cu o singură coloană, sînt prezentate în tabela 5. De asemenea, în tabela 6 sînt date analizele obținute pentru un domeniu mai larg de variație a rațiilor de solvenți. Din aceste date reiese un avantaj în plus al variantei discutate față de extracția într-o singură coloană, și anume, obținerea unui rafinat mai dezaromatizat și cu calități mai bune de ardere.

*Varianta b.* Rafinatul obținut în prima coloană, în care s-a introdus bioxidul de sulf la vîrf, materia primă la mijloc, iar solventul secundar la bază, a fost reextras ca bioxid de sulf în coloana a doua. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabela 7 de

**Tabela 5**

PRINCIPALELE CARACTERISTICI ALE UNOR PRODUSE FINALE OBȚINUTE ÎN INSTALAȚIILE CU UNA ȘI, RESPECTIV, DOUĂ COLOANE DE EXTRACȚIE (VARIANTA a)

| Condiții de lucru: Nr. de coloane folosite | 1 | | 2 | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Rația $SO_2$/materie primă (greutate) | 3,2/1 | | | | |
| Rația fracțiunei parafinoase/materie primă (greutate) | 1,1/1 | | 0,56/1 | | |
| Caracteristici: | Rafinat | Extract | Rafinat 1 | Rafinat 2 | Extract |
| Densitate la 20°C | 0,8285 | 0,9655 | 0,8040 | 0,8725 | 0,9650 |
| Indice de refracție la 20°C | 1,4620 | 1,5678 | 1,4471 | 1,4945 | 1,5673 |
| Greutate moleculară | 186 | 154 | 189 | 168 | 155 |
| Alchilnaftaline (cromatografic), % gr. | 1,45 | 32,0 | 0,6 | 7,5 | 31,2 |
| din care: | | | | | |
| naftalină, % gr. | 0,04 | 2,2 | 0,02 | 0,3 | 2,1 |
| α-metilnaftalină, % gr. | 0,14 | 4,4 | 0,06 | 0,9 | 4,3 |
| β-metilnaftalină, % gr. | 0,29 | 8,1 | 0,12 | 1,9 | 8,0 |
| dimetilnaftaline, % gr. | 0,98 | 17,3 | 0,40 | 4,4 | 16,8 |
| Rest aromatice, % gr. | 20,45 | > 67,0 | 6,5 | 55,5 | > 67,8 |
| Total aromatice, % gr. | 21,9 | > 99 | 7,1 | 63,0 | > 99 |
| Punct de congelare, % gr. | —26 | sub —35 | —21 | —35 | sub —35 |
| Punct de anilină, °C | 65,3 | — | 77,1 | 41,4 | — |
| Indice Diesel | 57,7 | — | 74,3 | 34,1 | — |
| Înălțimea flăcării fără fum, mm | 19 | — | 30 | 11 | — |
| Sulf total, % gr. | 0,02 | 0,35 | 0,009 | 0,05 | 0,35 |
| Cifră de brom, % gr. | 4,7 | 23,3 | 3,9 | 8,1 | 23,1 |
| Aciditate organică, mg KOH/100 $cm^3$ | 3,6 | 4,4 | 3,0 | 3,9 | 4,3 |
| Raport atomic H/C | 1,91 | 1,23 | 1,97 | 1,70 | 1,24 |
| Cicloanaliză: | | | | | |
| $C_A$, % | 13,0 | 68,0 | 3,7 | 31,7 | 68,0 |
| $C_N$, % | 32,4 | 17,5 | 29,2 | 30,3 | 17,8 |
| $C_P$, % | 54,6 | 14,5 | 67,1 | 38,0 | 14,2 |
| $R_T$ | — | 1,94 | — | — | 1,94 |
| RA | — | 1,43 | — | — | 1,42 |
| Temperatură de distilare, °C | | | | | |
| inițial | 201 | 200 | 200 | 202 | 200 |
| 50% | 245 | 247 | 247 | 245 | 246 |
| final | 300 | 302 | 300 | 299 | 301 |

**Tabela 6**

VARIAȚIA UNOR CARACTERISTICI ALE RAFINATELOR OBȚINUTE LA EXTRACȚIA CU $SO_2$ ȘI CU FRACȚIUNE PARAFINOASĂ A PETROLULUI DE CRACARE CATALITICĂ

| Nr. de coloane folosite | 1 | | | | | 2 (varianta a) | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Felul rafinatului | Rafinat | | | | | Rafinat 1 | | Rafinat 2 | |
| Temperatură de extracție, °C | —25 | | | | | coloana I: — 18 | | coloana II: —25 | |
| Rație $SO_2$/materie primă, gr. | 2/1 | 3,2/1 | | | 4,4/1 | 3,2/1 | | | |
| Rație fracțiune parafinoasă/ materie primă, gr. | 0,7/1 | 0,44/1 | 0,7/1 | 1,1/1 | 0,7/1 | 0,42/1 | 0,56/1 | 0,42/1 | 0,56/1 |
| Densitate la 20°C | 0,8275 | 0,8210 | 0,8255 | 0,8285 | 0,8240 | 0,8023 | 0,8040 | 0,8590 | 0,8725 |
| Punct de anilină, °C | 65,8 | 71,6 | 66,6 | 65,3 | 68,0 | 77,2 | 77,1 | 45,4 | 41,4 |
| Indice Diesel | 58,8 | 65 | 60,1 | 57,7 | 62,1 | 74,5 | 74,3 | 38,2 | 34,1 |
| Înălțimea flăcării fără fum, mm | 19 | 23 | 20 | 19 | 21 | 28 | 28 | 13 | 11 |
| Punct de congelare, °C | —26 | —24 | —25 | —26 | —24 | —21 | —21 | —33 | —35 |

**Tabela 7**

EXTRACȚIA ÎN DOUĂ COLOANE CU REEXTRACȚIA SOLUȚIEI DE RAFINAT (VARIANTA b)

Alimentarea coloanei a doua: rafinat (cu fracțiune parafinoasă) obținut la extracția într-o singură coloană, cu rația $SO_2$/materie primă: 3,2 și rația fracțiune parafinoasă/materie primă: 1,1/1.

| | Temperatura de extracție: —25°C | |
|---|---|---|
| Rație $SO_2$/materie primă | 1/1 | 3/1 |
| *Rafinat* * | | |
| Alchilnaftaline (cromatografic), % gr. | 0,4 | 0,2 |
| Rest aromatice, % gr. | 12,6 | 8,8 |
| Total aromatice, % gr. | 13,0 | 9,0 |
| *Extracție* 2 ** | | |
| Alchilnaftaline (cromatografic) % gr. | 12,8 | 9,1 |
| Rest aromatice, % gr. | 84,2 | 85,6 |
| Total aromatice, % gr. | 97,0 | 94,7 |
| *Randament* | | |
| Rafinat, % gr. | 93,0 | 88,0 |
| Extract, % gr. | 5,5 | 9,4 |
| Pierderi, % gr. | 1,5 | 1,6 |

* Conținutul de fracțiune parafinoasă în soluția de rafinat fără $SO_2$ a fost de 52% gr.
** Conținutul de fracțiune parafinoasă în soluție de extract fără $SO_2$ a fost de 13% gr.

unde reiese că extractul din coloana a doua (extract 2) conține hidrocarburi aromatice cu o distribuție diferită de aceea a extractului din prima coloană (extract 1), arătată în tabela 3. Rafinatul din coloana a doua reprezintă un produs cu calități superioare de ardere (înălțimea flăcării fără fum peste 25 mm, indice Diesel în jur de 67, temperatura de congelare sub —22°C).

Operația de reextracție a rafinatului din prima coloană ar putea fi în consecință justificată, dacă se cere obținerea unui rafinat mai bine dezaromatizat și a unui concentrat de hidrocarburi alchilbenzenice, în afara aceluia bogat în hidrocarburi alchilnaftalenice.

**Bibliografie**


1. Grigoriu, D. și Bogdan, M. În: Rev. Chim., **19**, nr. 2, 1968 p. 82.
2. Grigoriu, D. Teză de doctorat, I.P.G.G., București, iunie 1967.
3. Grigoriu, D. și Bogdan, M. În: Rev. Chim., **18**, nr. 11, 1967, p. 661.
4. Grigoriu, D. și Bogdan, M. În: Rev. Chim., **18**, nr. 12, 1967, p. 733.
5. Soare, S., Precup, I. și Taran, C. Extracția lichid-lichid, Editura tehnică, București, 1963, p. 197.
6. Treybal, E. R. Luquid Extraction, McGraw – Hill, New York, 1963.


# ★ ★ ★ SCURTE COMUNICĂRI ★ ★ ★

V. Katona: **Tehnica descompunerii în timp, aplicată la un spectrometru automat de emisie**

Studiul spectrelor de emisie descompuse în timp are largi aplicații recente în fizica plasmei, în studiul descărcărilor electrice [1, 5, 6], în analizele spectrochimice [2—6] etc.

Avantajele acestei tehnici sînt: coborîrea limitei de punere în evidență a urmelor, creșterea preciziei de analiză, înlăturarea perturbației în spectru (raport — linie/fond), reducerea sau înlăturarea influenței celui de-al treilea element și ușurința în alegerea condițiilor de descărcare optimă. Descompunerea în timp a spectrelor poate fi obținută în două moduri diferite:

*a.* Descompunerea în timp a semnalului optic prin diferite mijloace mecanice [1—4], sau electrono-optice, folosind celulă Kerr [10].

*b.* Descompunerea în timp a semnalului electric dat de spectrul optic nedescompus [6—9, 11, 12]. Evident, această ultimă metodă este aplicabilă numai la spectrometre cu înregistrare fotoelectrică.

Scopul acestei lucrări este experimentarea aplicabilității tehnicii de descompunere în timp a spectrului la un spectrometru automat, pentru analiză de rutină. S-a ales metoda folosită de Strassheim și Schroeder [9] și Suzuki [7, 8], adică aplicarea impulsurilor controlate, poartă la fotomultiplicator, din următoarele motive:

— prezintă toate avantajele metodei arătate la punctul *b)*, adică descompunerea se poate efectua în timp, concomitent la mai multe linii analitice;

— folosirea aparaturii complementare (generatorul de impulsuri — poartă, controlate) nu deranjează lucrul normal de analize curente al aparaturii de bază.

**Aparatura experimentală**

Ca aparat de bază s-a folosit un spectrometru automat de vid de tip Cuantovac ARL 31.000 S, cu un program, pentru analiza oțelurilor, avînd o dispersie de 4,65 Å/mm, cu un generator de excitare tip „Multisource".

Frontul anterior al semnalului de descărcare (fig. 1, *b* și *A*) este folosit ca semnal de declanșare pentru generatorul de impulsuri, arătat în figura 2. Generatorul

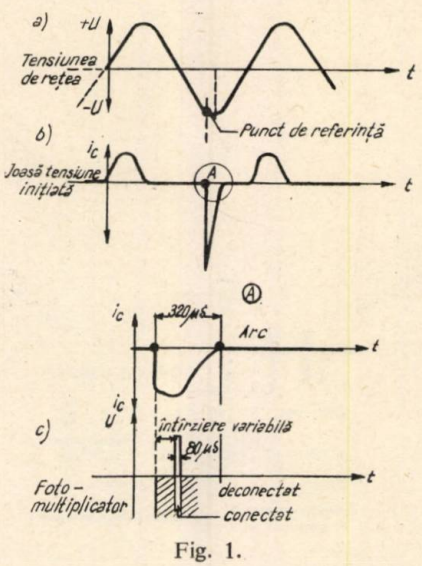



Fig. 1.

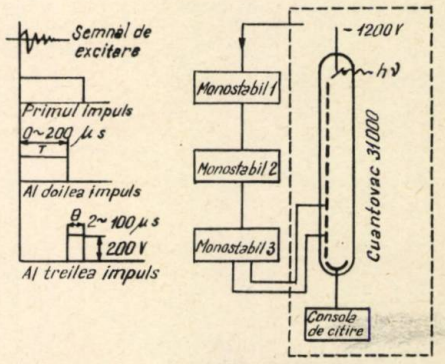



Fig. 2.

este construit pe baza a trei multivibratoare, monostabile, consecutive: primul, declanșat de semnalul de excitare, acționează cel de-al doilea monostabil, a cărei lărgime a impulsului este variabilă, iar al treilea este acționat în momentul terminării acestui impuls, adică al doilea monostabil determină momentul pornirii celui de-al treilea, care dă semnalul-poartă, cu o durată controlată. Primul multivibrator, avînd un impuls de 3—4 ms, elimină

orice posibilitate de intrare în oscilaţie. Impulsul obţinut este de ~180 V, momentul apariţiei lui, faţă de pornirea descărcării, şi durata lui pot varia între 5 şi 1 000 μ s, respectiv între 10 şi 300 μ s. Aplicînd semnalele-poartă obţinute de la generator la dinozii fotomultiplicatorului liniei studiate (fig. 2), se poate înregistra

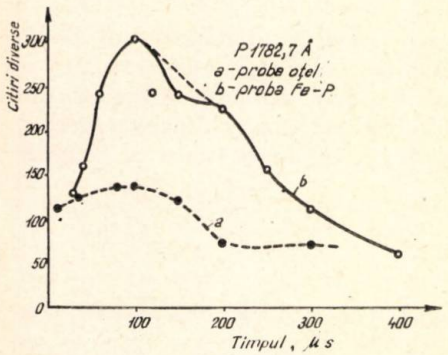



Fig. 3.

direct intensitatea liniilor spectrale dintr-un interval de timp θ, definit de lărgimea impulsului, într-un anumit moment T de la începutul descărcării (fig. 1, *c*).

S-a ajuns la o rezolvare în timp de 5 μs.

Condiţiile analitice generale au fost următoarele:

| | |
|---|---|
| Timp de preintegrare | 15—25 s |
| Timp de integrare | 20 s |
| Debit de argon | 4,5 l/min. |
| Multisource: ..... | LVA U = 650 V, 20 μ F, 360 μH, 4,9 Ω |
| (+). Contra electrod | Ag spectral pur |
| Fantă de intrare .. | 20 μ. |

**Rezultatele măsurătorilor**

Descărcarea dată de Multisource: (LVA) are caracter de arc (fig. 1, *A*) în atmosferă de argon, este foarte intensă şi permite o durată de scînteiere totală de circa 60 s, datorită încălzirii puternice a probei analizate (din această cauză s-a lucrat cu timpi de scînteiere, folosiţi în analiza de rutină a oţelului, de 15, respectiv 25 s).

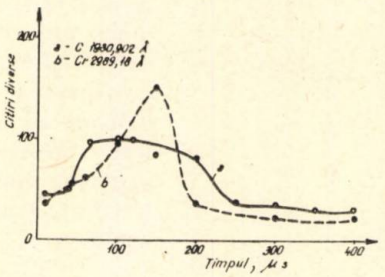



Fig. 4.

Lucrînd cu un impuls — poartă larg de θ = 80 μs, încadrîndu-se în timpul admis pentru analiză: 10—25 s timp de preintegrare, şi 20 s de integrare, s-a urmărit evoluţia intensităţii liniilor din programul aparatului. Astfel, în figura 3 se arată desfăşurarea în timp a liniei P I 1782,7 Å ridicată pe baza unei anteprobe de oţel, cu un conţinut de 0,8% fosfor (curba a) şi curba b, obţinută cu ajutorul unei probe de fero-fosfor. (P > 20%). În figura 4 sînt arătate variaţiile intensităţii liniilor C I 1930,9 Å (probe de oţel 1% carbon) şi Cr II 2989,18 Å (obţinute pe o probă de fero-crom, crom 60%), în timp.

Perioada de strălucire remanentă lungă, caracteristică emisiei în descărcarea în argon, se observă la toate liniile studiate. La linia de fosfor se constată o creştere a lărgimii curbei cu conţinutul de fosfor. Desfăşurarea liniilor analitice în timp este funcţie de gradul de ionizare, de potenţialul de excitare, de proporţia de evaporare a atomilor excitaţi. Aceasta face posibilă separarea în timp a liniilor ce interferează, dacă maximele se succed consecutiv. Folosind impulsuri-poartă cu θ, T corespunzătoare, se poate elimina efectul liniei de interferenţă [6].

**Concluzii**

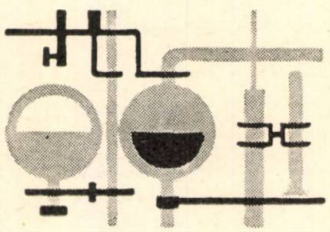
1. Din analiza desfăşurării intensităţii liniilor în timp se observă că, aplicînd impulsuri-poartă corespunzătoare (de exemplu θ = 150 μs, T = 50μs la linia CrII), se îmbunătăţeşte raportul intensitatea liniei/fond pe durata integrării.

2. Metoda este uşor aplicabilă la un spectrometru de rutină; efectuarea măsurătorilor nu afectează mersul continuu al analizelor.

3. Puterea de rezoluţie de 5 μs obţinută nu este suficientă în studiul descărcărilor de scînteie înaltă tensiune (HVS), avînd o durată scurtă.

4. La studiul liniilor mai slabe (avînd fotomultiplicatoare mai puţin sensibile) este necesară o amplificare de ordinul a $10^2$ ori, pentru a intra în domeniul de lucru optim al consolei de citire a Cuantovacului 31000 S.


1. Bovey, L. Gabriele A. H. În: Spectochim. Acta, **18**, 1962, p. 631.
2. Laqua, K. Hagenah, W. D. În: Spectochim. Acta, **18**, 1962, p. 183.
3. Hagenah, W. D. În: Rev. Univ. Min. **15**, 1959, p. 369.
4. Bardocz, A. Vanyek, U. M. şi Vörös T. În: J. Opt. Soc. Am., **51**, 1961, p. 283.
5. Bardocz, A. În: Z. angew. Phys. **14**, 1962, p. 581.
6. Hidehiro Goto, Ikeda, S. În: Z. Anl. Chem., **220**, 1966, p. 95.
7. Suzuki, N. În: Jap. J. Appl. Phys., **3**, 1964, p. 705.
8. Suzuki, N. În: J. Spectr, Soc. Jap., **13**, 1965, p. 131.
9. Strassheim, A. Schroeder, W. W. În: Rev. Univ. Mines, **15**, 1959, p. 331.
10. Andreev, S. I. Baniukov, M. În: Optika i Spektr. **13**, 1962, p. 863.
11. Feldkirchner, F. Krempl, H. În: Arh. f. Eisehws. **27**, 1956, p. 621.
12. Hovis, jr. W. A. În: J. Opt. Soc. Am. **52**, 1962, p. 649.

J. W. Woolcock*

# UN NOU PROCEDEU DE OBȚINERE A METANOLULUI LA PRESIUNE JOASĂ

Metanolul este produs în mod normal pe cale industrială din gazul de sinteză care constă, în principal, din hidrogen și oxizi de carbon. În procedeul convențional la presiune înaltă, acest gaz reacționează în prezența unui catalizator de zinc-crom la temperaturi cuprinse între 300 și 400°C, pentru a produce metanol. La aceste temperaturi, este necesar să se efectueze reacția la presiune înaltă, pentru a se obține conversia la un procentaj rezonabil în reactor. Astfel, la o presiune globală de 330 at nu a fost practic posibil să se proiecteze o instalație care să dea mai mult decît circa 5,5% metanol în amestecul final. Cînd se coboară presiunea, procentul maxim de metanol posibil de obținut scade și este necesar mai mult catalizator. Dacă se scade presiunea mai mult, sinteza metanolului folosind catalizatori de zinc-crom devine rapid mai puțin economică. La presiuni joase, ca, de exemplu, 50 at, procedeul ar fi cu totul impracticabil, deoarece concentrația maximă de metanol nu este suficient de ridicată, pentru ca metanolul să poată fi separat prin condensare.

Dacă totuși reacția de sinteză a metanolului este efectuată la 200—300°C, în loc de 300—400°C, conversia de echilibru pentru metanol este restabilită în mare măsură. De exemplu, este posibil să se proiecteze pentru condițiile: 270°C, 50 at, 2,5% metanol. Operarea sintezei la aceste temperaturi este impracticabilă cu catalizatorul de zinc-crom, datorită slabei sale activități. Este însă de dorit a se lucra la 50 at, întrucît necesarul de energie pentru compresiune este mai mic decît acela pentru sinteza la 350 at cu circa 260 kWh/t de metanol.

Mai important este faptul că devine posibilă comprimarea centrifugală a gazului de sinteză chiar pentru instalații destul de mici (de exemplu 150 t/zi). Pentru realizarea acestor scopuri era necesar un catalizator mai activ decît cel de zinc-crom.

### Căutarea unui nou catalizator. Otrăvirea prin sulf

Încă din anul 1920, se cunoștea că un catalizator mai activ era probabil pe bază de cupru, iar în anul 1928 s-au obținut brevete pentru catalizatori pe bază de cupru. Aceștia aveau însă o viață scurtă și erau foarte ușor otrăviți de sulful din materialul de alimentare. În consecință pînă spre sfîrșitul anului 1950 nu s-au mai descoperit nici un catalizator de cupru mai bun, cînd I.C.I. a produs un gaz practic liber de sulf în propriile sale instalații de reformare cu abur a benzinei din nord-estul Angliei. Ca rezultat, în anul 1960, I.C.I. a început să facă cercetări pentru dezvoltarea unui nou catalizator de cupru. Acesta a fost punctul de plecare pentru prima reconsiderare completă a sintezei metanolului pentru prima oară de la data apariției ei. S-a considerat că o presiune de lucru de 50 at pentru catalizator era o țintă realizabilă, și astfel au început cercetările.

În anul 1962, a devenit evident faptul că noul catalizator ar aduce economii considerabile de capital și de cheltuieli de exploatare într-o instalație de metanol care ar urma să se realizeze, și a început proiectarea unei instalații industriale care urma să fie construită la Billingham, în nord-estul Angliei. Catalizatorul a fost obținut și utilizat în instalație în anul 1966. Despre noul catalizator nu se cunoaște nimic în afară de faptul că conține cupru și că este în formă de pelete. Este prematur să se precizeze ceva în ceea ce privește viața lui. Un alt avantaj al unui catalizator capabil să lucreze la temperaturi mai joase este acela că reacția de metanizare care este puternic exotermică:

$$CO + 3\,H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O;\ \Delta H^0_{298} = -39\,400\ \text{cal/mol}$$

nu intervine și nu există posibilitatea producerii ei ca reacție secundară, fenomen prezent întotdeauna cu catalizatorul zinc-crom.

### Temperatura joasă și presiunea joasă permit o proiectare simplă

Instalația de la Billingham a intrat în funcțiune la 4 decembrie 1966, fără dificultăți de pornire, lucru rar întîlnit la o primă pornire de instalație; aceasta probabil pentrucă noul procedeu și în special temperaturile și presiunile joase implicate permit o proiectare simplă și economică, care necesită numai tehnici de inginerie convenționale. În special, proiectarea reactorului este simplificată cînd se folosesc presiuni și temperaturi mai joase. Deoarece presiunea este similară cu cea din marile centrale energetice, se pot folosi metode convenționale de fabricație, se poate utiliza un vas cu pereți calzi în locul unui coș interior izolat termic de carcasa sub presiune. Schema generală a unei instalații la presiune joasă, este prezentată în

* Humphreys & Glasgow Ltd., Anglia.

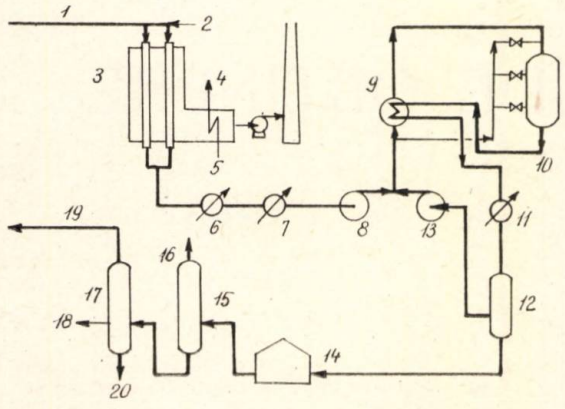



Fig. 1. Schema generală a unei instalații de obținere a metanolului la presiune joasă:

*1* — benzină desulfurată sau hidrocarbură gazoasă; *2* — abur; *3* — cuptor de reformare cu abur; *4* — abur de înaltă presiune; *5* — baterie prin convecție; *6* — cazan de producere a gazului; *7* — răcitor pentru gazul de sinteză; *8* — compresor; *9* — schimbător de căldură; *10* — aparat de conversie; *11* — condensator; *12* — separator; *13* — aparat de circulație; *14* — rezervor de metanol brut; *15* — coloană de îndepărtare a fracțiunilor ușoare; *16* — produse ușoare de vîrf; *17* — coloană de rafinare; *18* — separarea alcoolilor superiori; *19* — metanol pur; *20* — apă.

figura 1. Instalația constă din: *a)* o instalație de reformare cu abur; *b)* o instalație de sinteză la presiune joasă; *c)* o instalație de distilare.

În instalația de reformare cu abur se folosește benzină sau o hidrocarbură gazoasă, ca, de exemplu, gaze naturale. Din punct de vedere economic, este necesar să se prevadă în proiect o concentrație de metan în gazul reformat rezonabil de redusă, de exemplu 1—3%. Căldura din gazul de fum și din gazul de sinteză se utilizează pentru ridicarea presiunii aburului pentru acționarea compresorului și circulatorului în sistemul folosit în prezent în instalațiile mari de amoniac. Căldura aburului de ieșire poate fi utilizată la instalația de distilare, ceea ce reduce în plus cheltuielile de exploatare.

Dacă materialul de alimentare a unei instalații de presiune înaltă este gazul natural, este necesar să se adauge $CO_2$ la intrarea în sau la ieșirea din instalația de reformare, deoarece, în caz contrar, în gazul de sinteză va exista un mare exces de hidrogen a cărui îndepărtare ar constitui o mare risipă de energie de compresiune. În cazul că materialul de alimentare este benzina, nu este necesar a se adăuga $CO_2$, deoarece compoziția chimică a benzinei este apropiată de cea corespunzătoare pentru sinteza metanolului. La instalații mai mici pe bază de gaze naturale și lucrînd la presiune mai joasă, adăugarea de $CO_2$ este facultativă.

Se poate construi o singură instalație de reformare care să producă atît gaz cît este necesar pentru a se obține pînă la 2 000 t/zi metanol; în consecință, instalațiile viitoare vor folosi probabil numai o singură instalație de reformare. Acest sistem este mult mai ieftin decît sistemele vechi care foloseau cuptoare de cocs, generatoare de gaz de apă și aparatură complicată de purificare.

În acest caz, un singur compresor centrifugal comprimă gazul reformat la 50 at și îl livrează în circuitul instalației de sinteză.

**Avantajele compresoarelor centrifugale în instalațiile de metanol**

De la începutul producției de amoniac și metanol, s-au folosit compresoare cu piston în mai multe trepte, pentru a ridica presiunea gazului de sinteză la cea necesară în circuitul de sinteză (de obicei 250 la 350 at). Aceste compresoare sînt acționate fie direct de motoare electrice, fie de turbine cu abur cu expansiune, prin reductoare cu angrenaje. Mai recent, în instalațiile mari de amoniac s-au utilizat compresoare centrifugale acționate direct de turbine cu abur, folosind abur generat în instalația însăși. Pentru ca acest aranjament să fie posibil, trebuie ca instalațiile să aibă o capacitate minimă de circa 650 t/zi, iar pentru instalațiile de metanol de presiune înaltă este necesară aproximativ aceeași cifră. Dacă presiunea de ieșire este redusă, capacitatea minimă cerută scade proporțional, și la o presiune de ieșire de numai 50 at, se pot folosi compresoarele centrifugale și în uzine cu o capacitate de numai 100 t/zi.

Un compresor centrifugal pentru ridicarea presiunii gazului de sinteză de la 20 at (ieșirea din reformer) la 50 at (presiunea din circuit) este ușor de proiectat și poate fi realizat cu mare siguranță de funcționare. Admițînd la o uzină de capacitate dată, o cantitate fixată de energie din condensarea aburului pentru distilare, necesarul de energie de expansiune va fi mult redus, în comparație cu instalațiile de presiune înaltă. În consecință, sistemul de generare a aburului poate produce aburul la presiuni moderate și este mult mai sigur în funcționare decît sistemele de abur la 100 at folosite, de obicei, la instalațiile de amoniac de presiune înaltă.

Pentru a rezuma avantajele care decurg din utilizarea compresoarelor de presiune joasă se poate arăta că primul și cel mai important avantaj este acela că în prezent se pot folosi compresoare centrifugale cu acționare cu abur direct la oricare instalație în afară doar de cele foarte mici; rezultă o economie directă în consumul de energie și o economie la costurile de achiziție ale compresorului și turbinei; se poate folosi abur de presiuni mai joase.

**Aparatul de conversie nou proiectat. Metanol brut mai pur**

După ce gazul a fost comprimat el intră în circuitul de sinteză. Componența de bază a circuitului este cea obișnuită — circulator, aparat de conversie cu schimbător de căldură, material introdus — efluent, răcitor și recipient de colectare. Totuși, aparatul de conversie nu este de loc asemănător cu un convertor de metanol convențional de presiune ridicată. Temperatura și presiunea relativ joase permit utilizarea unui vas cu pereți calzi, ceea ce înseamnă că costul unui vas interior separat și al echipamentului de ridicare este economisit și că nu este necesar un sistem de închidere completă a unei deschideri la vasul de presiune pentru permiterea scoaterii unui vas interior. Creșterea temperaturii, care se datorește căldurii de reacție, este ținută sub control prin răcire bruscă cu gaz; acest gaz este injectat direct în masa de catalizator folosindu-se un distribuitor nou descoperit și brevetat recent.

Acest proiect simplifică și accelerează mult descărcarea catalizatorului, care se face prin deschiderea unei uși de la fundul convertorului, lăsînd să curgă afară întreaga șarjă. O șarjă completă de catalizator pentru instalația de 300 t/zi, poate fi descărcată și înlocuită într-un timp mai mare decît de 24 de ore.

Metanul și o cantitate mică de azot care provin din materialul de alimentare, gaz natural, sînt purjate din circuitul de sinteză, iar cea mai mare parte din gazul purjat se folosește în mod normal drept combustibil la instalația de reformare, cu toate că, dacă azotul lipsește purja bogată în metan poate fi reciclată. O parte din debitul de purjare se poate folosi ca sursă de hidrogen pentru desulfurarea benzinei.

Procedeul la presiune joasă produce metanol brut mult mai curat decît procedeul la presiune ridicată. Deoarece impuritățile sînt aceleași, în cea mai mare parte, ca în procedeul mai vechi (deși în cantități mult mai mici), proiectul instalației de distilare este similar cu cel adoptat pentru produsul brut de la presiune înaltă, însă în unele împrejurări este posibil să se folosească o singură coloană în loc de două. La distilarea metanolului brut de presiune joasă pe această cale, se poate produce ușor metanol rafinat, cu un timp de decolorare a permanganatului de peste 60 min.

### Independența față de uzinele de amoniac

Noul procedeu dă posibilitatea ca instalațiile de metanol pe bază de benzină să fie complet independente de uzinele de amoniac, atît în aceea ce privește mărimea cît și amplasarea lor.

Primele instalații de metanol erau legate fizic de uzinele de amoniac și necesitau astfel o presiune comună. Chiar cînd nu există o legătură fizică, instalațiile de metanol erau adesea situate pe lîngă uzinele de amoniac astfel ca costurile pentru utilitățile scumpe necesare pentru menținerea echipamentului de presiune înaltă să poată fi împărțite. S-a ajuns astfel să se admită că instalațiile de metanol trebuie să fie concentrate în cîteva centre mari de producție, cu toate că, spre deosebire de amoniac, care poate fi utilizat în mare măsură chiar în centrul de producție, aproape tot metanolul este transportat de la centrul de producție. Circa 50% din metanol este livrat instalațiilor de formaldehidă. Acestea sînt instalații mici și numeroase, deoarece transportul formaldehidei este dificil și scump.

Deoarece construirea și exploatarea instalațiilor noi de metanol necesită mai puține cheltuieli decît cele vechi, ar fi poate cazul să se construiască instalații mai mici de metanol pe lîngă instalațiile de formaldehidă și alte centre de utilizare a metanolului. În plus, societățile care nu se ocupă în primul rînd de substanțe chimice și care nu posedă tehnici specializate de lucru și întreținere la presiuni înalte, ar putea considera în prezent producția de metanol ca o investiție ce merită atenție. În instalațiile de metanol, bazate în esență, pe metan, este de dorit, din punct de vedere economic, să se adauge $CO_2$. Deoarece fabricile de amoniac constituie o sursă convenabilă de $CO_2$, apare rațional, chiar pentru procedeul la presiune joasă, amplasarea instalațiilor pe bază de metan pe lîngă instalațiile de amoniac.

### Comparația costurilor

În figura 2 se arată costurile pentru uzinele mici sau mari care folosesc fie procedeul la presiune joasă, fie cel la presiune înaltă.

Forma și poziția relativă a celor două curbe sînt adecvate pentru scopurile noastre, însă scala ordonatei din figura 2 nu poate fi privită decît ca indicativă.

Poziția punctelor de întrerupere a curbelor este într-o oarecare măsură discutabilă. Unul dintre punctele de întrerupere este prezentat pe curba de presiune joasă, la 750 t/zi capacitate pentru care sînt preconizate două reactoare. Se pot construi reactoare unice de peste 800 t/zi; limitarea se ivește cînd transportul reactorului unic mare pe locul său devine prea grea. Pe curba superioară pentru procedeul la presiune înaltă (presupus a funcționa la 350 at) punctul de întrerupere indicat la 650 t/zi ilustrează avantajul global al trecerii la un singur compresor centrifugal, acționat direct de către o turbină cu abur cu expansiune folosind abur generat în instalația însăși.

Partea de mijloc a curbei se referă la un compresor cu piston acționat de o turbină cu abur cu expansiune prin intermediul unui reductor.

Deasupra acestor părți din curbă va fi necesar capital și combustibil în plus în comparație cu curba de sub punctul de întrerupere, indicat la 300 t/zi. Combinația turbină cu abur — mașină cu piston poate fi continuată de fapt pentru capacități mai mici, însă la niveluri mai joase preferința clienților a mers întotdeauna către acționarea electrică, poate în speranța unei mai mari siguranțe în comparație cu sistemele mai mici, cu abur de presiune înaltă.

Un grafic similar cu cel din figura 2 pentru instalații pe bază de metan n-ar avea prea mult sens, deoarece costul metanului variază foarte mult, însă există, în general, o serie de avantaje la procedeul de joasă presiune.

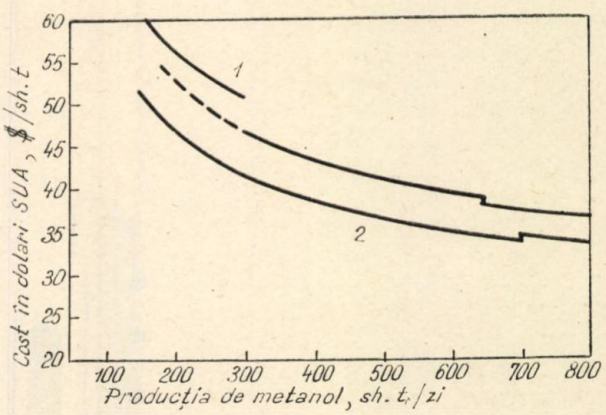



Fig. 2. Costurile pentru instalații mici și mari de metanol utilizînd fie procedeul la joasă presiune, fie cel la presiune înaltă:

*1* — presiune înaltă; *2* — presiune joasă.

## Alegerea mărimii instalației

Dacă instalația de construit va fi o instalație realizată pe un teren complet nou (greenfield), bazată pe benzină, se va alege aproape sigur procedeul la presiune joasă. Dacă fabricantul consideră că concurența va veni pentru instalația sa de la instalațiile de presiune înaltă, este probabil că el se va hotărî să aibă un avantaj permanent, așa cum decurge din figura 2. Dacă, pe de altă parte, el consideră că toate sau aproape toate instalațiile noi vor fi de presiune joasă, atunci el va șterge linia superioară, va face abstracție de diferențele dintre presiune joasă/presiune înaltă și va decide mărimea, ca și cum procedeul la presiune înaltă nu ar fi existat niciodată.

Un mare concern chimic poate încă prefera să centralizeze producția într-o mare instalație, îndeosebi dacă această societate are și instalațiile de formaldehidă. Totuși, dacă producătorii de formaldehidă sînt independenți și doi sau mai mulți dintre ei colaborează pentru a construi propria lor instalație mai mică, marea societate chimică ar putea pierde prin construirea unei instalații mari. Două sau trei instalații mai mici situate în diferite localități ar putea fi atunci preferabile.

## Alegerea presiunii pentru procedeul la presiunea joasă

Instalația de la Billingham a fost aleasă să lucreze la 50 at deoarece această presiune reprezintă standardul acceptat. Totuși ar fi foarte posibil (utilizînd noul catalizator de cupru) să se ocolească (by-pass-eze) compresorul și să se realizeze sinteza la presiunea de reformare, cu toate că ar exista atunci o pierdere considerabilă de capacitate și de eficiență.

Dacă însă s-ar perfecționa mai mult catalizatorul pentru a lucra la circa 235°C, ar fi un bun prilej pentru a funcționa fără compresor la presiunea curentă de ieșire din reformer de 20 at. Presiunile din instalația de reformare au crescut constant de-a lungul anilor, și o creștere în plus, cu o îmbunătățire mai redusă a catalizatorului, ar putea duce la realizarea ultimului obiectiv de a se lucra fără compresor.

## Concluzii

În figura 2 se arată o diferență de cost constantă în favoarea instalației la presiune joasă pe bază de benzină, de 4—5 $ sh. tn. sau 10—12%, pentru toată seria de capacități mijlocii de 300—650 t/zi. Instalații mai mici, de exemplu 150 t/zi, ar putea fi potrivite în împrejurări speciale, instalațiile de presiune joasă fiind mai puțin influențate prin micșorarea capacității decît instalațiile de presiune înaltă.

Un mare avantaj al instalațiilor pe bază de benzină este libertatea completă cu privire la amplasare; instalațiile pe bază de gaze trebuie aproape întotdeauna să se găsească pe lîngă o instalație de amoniac, pentru aprovizionarea cu $CO_2$.

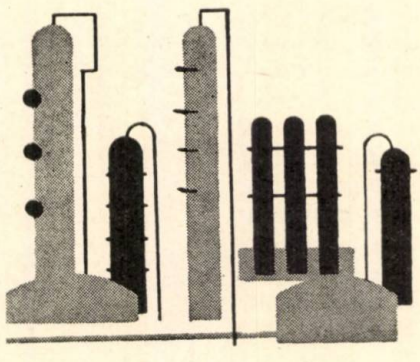
Avantajul calitativ deosebit al procedeului la presiune joasă este că proiectarea instalației este simplă. O proiectare total conservatoare poate fi foarte economică și este de așteptat ca instalațiile ulterioare să repete experiența recentă de pornire și funcționare fără dificultăți.

Dintre avantajele specifice care mai reies din folosirea procedeului la presiune joasă se menționează:

— întreținere mai redusă, o schimbare mai rapidă a catalizatorului care duce la timpi de oprire mai scurți;

— eliminarea riscului reacției secundare de metanizare;

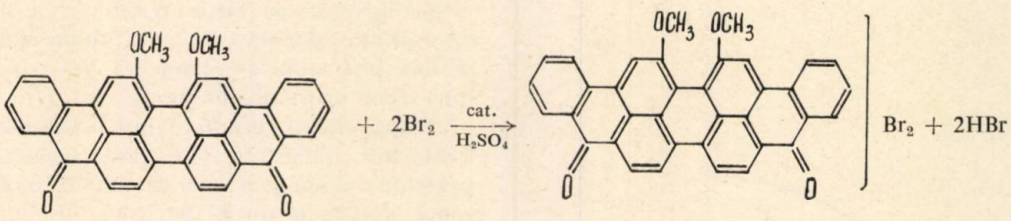
— metanol brut mai curat.



F. Brodman, C. Stuleanu, P. Feţeanu, C. Stoenescu şi A. Săvulescu

# Contribuţii la sinteza colorantului Verde strălucitor Indantren G. G.

Unul dintre coloranţii importanţi de tip dibenzantronic este derivatul dibromurat al 16,17-dimetoxidibenzantronei, Verde strălucitor Indantren G.G., care posedă proprietăţi tinctoriale remarcabile, caracteristice produselor acestei clase.




Obţinerea colorantului prin halogenarea 16,17-dimetoxidibenzantronei în mediu acid în prezenţa unui catalizator [1, 2, 3], este un proces sensibil din cauza dificultăţii realizării corecte a gradului de bromurare impus, precum şi a pericolului de dezalchilare care apare datorită prezenţei acidului bromhidric degajat în timpul reacţiei.

În laborator s-a urmărit determinarea condiţiilor optime de reacţie prin studiul parametrilor principali ca: natura şi cantitatea de catalizator utilizată, temperatura de regim, excesul de agent de halogenare, şi pe baza acestora s-a stabilit o tehnologie care să permită reproductibilitatea procesului în condiţiile obţinerii colorantului dorit.

În cadrul studiului au fost experimentate două regimuri de temperatură: 30 şi 40°C. Bromurarea se poate realiza la oricare din aceste temperaturi, cu observaţia ca la temperatura de 40°C viteza reacţiei este de 3—3,5 ori mai mare decît în cazul în care se efectuează la 30°C.

În ceea ce priveşte catalizatorii s-au experimentat: acidul boric [3], azòtitul de sodiu [4], iodul, acidul boric asociat cu iod.

Acidul boric s-a utilizat în raportul 4,20 moli şi 4,85 moli pentru 1 mol 16,17-dimetoxidibenzantronă. S-a constatat că mărirea cantităţii de acid boric nu influenţează sensibil durata de reacţie, deci nu apare necesară. Astfel, la 30°C şi 4,20 moli acid boric/1 mol 16,17-dimetoxidibenzantronă au fost necesare 27—33 ore pentru realizarea dibromurării, iar la 4,85 moli acid boric/1 mol 16,17-dimetoxidibenzantronă aproximativ aceeaşi durată. La temperatura de regim de 40°C observaţiile au fost similare.

Azotitul de sodiu s-a dovedit a fi un catalizator energic îndeosebi la temperatura de 40°C, în consecinţă mai dificil de utilizat pentru a putea verifica în timp util mersul bromurării şi a opri reacţia în momentul dorit.

Acţiunea catalitică a iodului se poate compara cu aceea a azotitului de sodiu; la vopsirea cu coloranţii respectivi s-au obţinut nuanţe mai galbene ca ale etalonului, după sinteze a căror durată a fost de circa 9 ore.

În asociere cu iodul, acţiunea catalitică a acidului boric s-a manifestat prin mărirea vitezei de reacţie.

Astfel, la temperatura de 30°C s-a realizat o scurtare a duratei necesare dibromurării de la 30 la 22 ore.

Dintre catalizatorii încercaţi un interes deosebit au prezentat acidul boric şi azotitul de sodiu, iar dintre aceştia s-a considerat că acidul boric utilizat la temperatura de regim de 40°C este catalizatorul indicat, reacţia progresînd continuu, cu viteză constantă, în timp ce azotitul de sodiu la aceeaşi temperatură favorizează o bromurare neomogenă şi în salturi, în acest din urmă caz gradul optim de bromurare putînd fi uşor depăşit.

Diagramele din figurile 1, 2 şi 3, în care se urmăreşte în timp variaţia procentuală a conţinutului în brom al colorantului, funcţie de temperatură şi de natura catalizatorului, sînt concludente pentru stabilirea evoluţiei şi a caracterului reacţiei. Se menţionează că analizele de brom efectuate asupra etalonului au arătat că acestuia îi corespunde un conţinut de circa 20% brom.

Cercetînd curbele din figurile 1 şi 2 se constată că utilizînd acelaşi catalizator — $H_3BO_3$ — durata necesară obţinerii unui produs dibromurat, corespunzător din punct de vedere coloristic etalonului, a fost de 27—33 de ore cînd s-a lucrat la 30°C şi de numai 9—10 ore, cînd temperatura de regim a fost de 40°C.

În cazul în care drept catalizator se utilizează azotitul de sodiu, la temperatura de regim de 30°C durata reacţiei este de 13—15 ore (fig. 3, curba *I*), iar la 40°C viteza reacţiei este atît de mare, încît

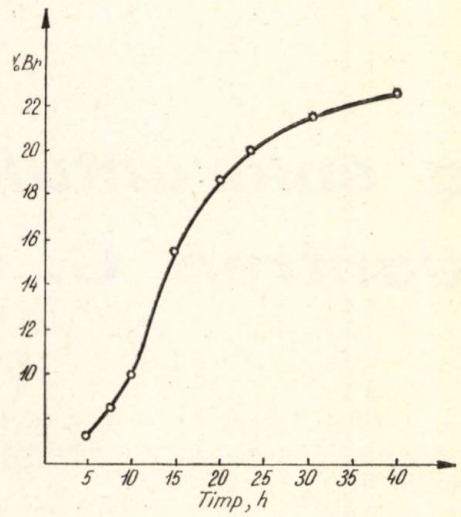



Fig. 1. Variația în timp a gradului de bromurare utilizînd catalizator $H_3BO_3$, la temperatura de regim 30°C.

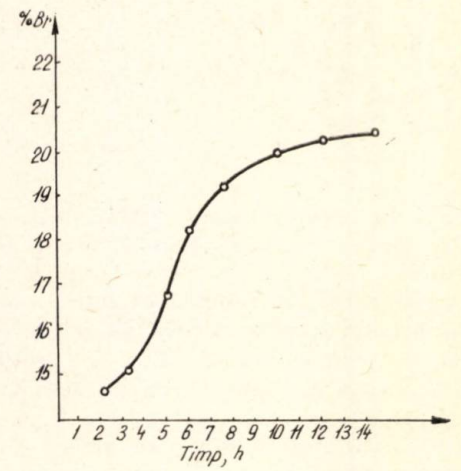



Fig. 2. Variația în timp a gradului de bromurare, utilizînd catalizator $H_3BO_3$, la temperatura de regim de 40°C.

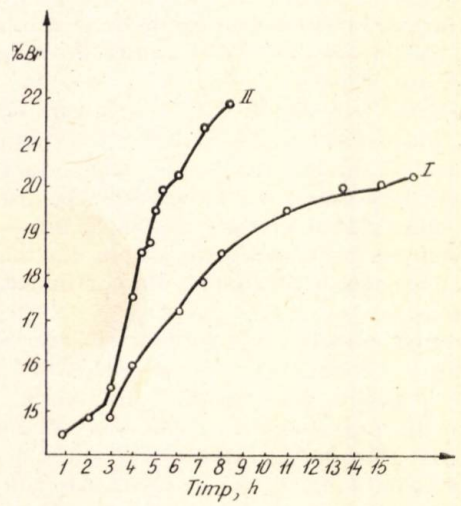



Fig. 3. Variația în timp a gradului de bromurare, utilizînd catalizator $NaNO_2$:
*I* — temperatura de regim 30°C; *II* — temperatura de regim 40°C.

reacția nu poate fi stăpînită cu rigurozitate, obținîndu-se în majoritatea cazurilor produse suprabromurate, cu nuanța mult mai galbenă decît a etalonului.

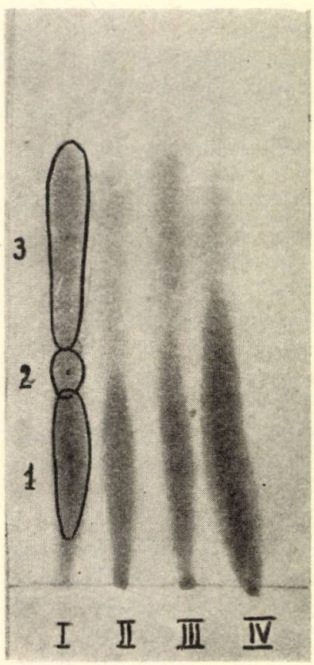
Caracterul neomogen și în salturi al reacției de bromurare, efectuată în prezență de azotit de sodiu, la temperatura de 40°C, se observă și din analiza curbei II din figura 3.

În consecință, utilizînd $H_3BO_3$ în raportul optim stabilit și conducînd reacția la 40°C, cu un exces de brom convenabil, se pot obține coloranți cu nuanța și conținutul în brom corespunzătoare etalonului.

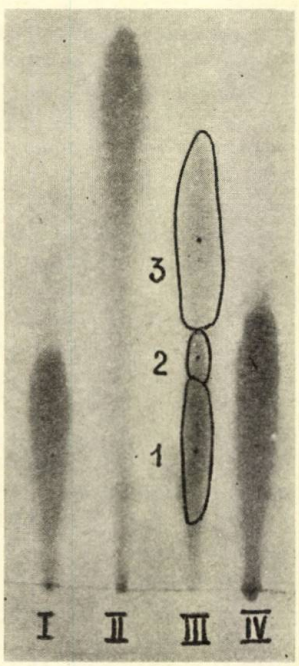
În cadrul studiului analizele cromatografice și spectrale efectuate atît asupra unor probe separate pe parcursul sintezei cît și asupra produselor finale (neindicate în literatura de specialitate) au fost foarte utile. Cromatografia s-a executat pe două căi. În ambele cazuri probe din masa de reacție se diluează cu apă ce conține bisulfit de sodiu, și după filtrare și spălare cu apă la *p*H neutru se usucă. În cadrul primei metode, pentru aplicarea pe hîrtia cromatografică, se face o soluție 1% în piridină.

Se lucrează pe hîrtie Whatman nr. 1 impregnată cu o soluție alcoolică 10% de bromnaftalină; eluarea se face prin tehnică ascendentă cu o soluție de piridină: amoniac: alcool amilic 1:1:1.

După eluare, cromatograma colorantului Verde strălucitor Indantren G.G. este caracterizată prin prezența a două pete: una de culoare verde, nefluorescentă, situată la un Rf 0,62, a doua cu fluorescență roz, situată la un Rf 0,84, același cu al materiei prime. În cazul unei bromurări incomplete, pata a doua este albastră — verzuie, opacă în UV, iar la o suprabromurare, fluorescența ei devine slab-portocalie.



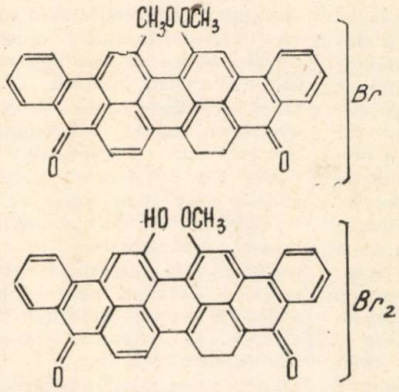

Cromatograma A
I. Produs corect bromurat (etalonul, circa 20% brom). II. Produs ușor suprabromurat (22% brom). III. Produs corect bromurat (circa 20% brom). IV. Produs suprabromurat (28,7% brom).




Cromatograma B
I. Dihidroxidibenzantronă. II. Colorant Verde strălucitor Indantren F.F.B. III. Colorant Verde strălucitor Indantren G.G. V. Dihidroxidibenzantronă bromurată.

În ceea ce privește structura colorantului, rezultate importante a dat o altă metodă cromatografică, realizată în atmosferă de azot, al cărei principiu este trecerea în cuvă a colorantului prin utilizarea ca solvent și eluant a unor soluții alcaline de hidrosulfit de sodiu [5, 6], ilustrată în cromatogramele A și B.

Pe această cale s-a putut constata că produsele corespunzătoare din punct de vedere coloristic nu sînt unitare, ci conțin trei componente: una cu Rf 0,18 (cromatograma A, $I_1$, cromatograma B $III_1$) de culoare verde-gălbui, corespunzătoare produsului principal dibromurat, a doua cu Rf 0,30 (cromatograma A $I_2$ și B $III_2$) de culoare albastră și a treia cu Rf 0,50 (A $I_3$, B $III_3$) de culoare verde-albăstruie, acestea din urmă corespunzînd probabil unui produs monobromurat și respectiv metoxi-hidroxi-dibenzantronei dibromurate.




Și analiza spectrală în domeniul vizibil, în afara produsului principal, a detectat în colorantul-etalon existența a două produse, care corespund probabil produselor secundare de reacție (metoxi-hidroxi-dibenzantrona dibromurată și dimetoxidi-benzantrona monobromurată) rezultate prin procese de dezalchilare sau de bromurare incompletă.

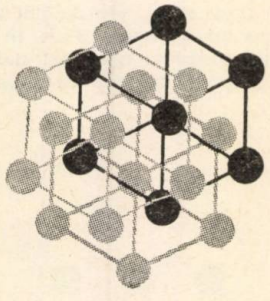
Tot prin analiza spectrală s-a putut constata că în produsele la care bromurarea a fost avansată — și care coloristic aveau nuanța mai galbenă decît a etalonului — există un produs de dezalchilare care corespunde dihidroxi-dibenzantronei dibromurate (cromatograma A, IV), alături de metoxi-hidroxi-dibenzantrona dibromurată. Concluzia aceasta a fost confirmată prin sintetizarea în laborator a dihidroxi-dibenzantronei dibromurate, care spectral și cromatografic prezintă caracteristici identice cu ale componentei decelate în coloranții cu nuanța mai galbenă.

Analiza chimică pentru determinarea conținutului în brom al etalonului confirmă observațiile obținute prin cromatografiere și analiză spectrală privind compoziția etalonului, procentul de brom fiind mai mic decît acela corespunzător unui produs unitar dimetoxi-dibenzantronic dibromurat (aproximativ 20%, față de 23,7% teoretic).

În consecință se poate afirma că, pentru realizarea unui colorant identic etalonului, sau, în orice caz, pentru obținerea unor produse cu grad constant de bromurare, este necesară și deosebit de eficientă pe parcursul sintezei verificarea cromatografică a progresării reacției în paralel cu probele coloristice uzuale.

**Bibliografie**

1. *** Brevet german nr. 436828, în Frdl. **15**, p. 766.
2. *** BIOS nr. 987, nr. 1493, Misc. nr. 20.
3. Cekalin, M. A. Chimia și tehnologia coloranților organici.
4. Venkataraman, K. În: The Chemistry of Synthetic dyes, **2**, p. 971.
5. Klingsberg, E. În: J.S. D.C. **70**, 1954, p. 563.
6. Sramek, J. În: J. Chromatogr., **11**, nr. **4**, 1963, p. 524.



# RECENZII ★ RECENZII ★ RECENZII

BARTH, H., FELBER, W., MIKUTEIT, L., RICHTER H. şi THIEME J.: **Chemisches Grundwissen für Chemiefacharbeiter** (Cunoştinţe fundamentale de chimie pentru lucrătorii calificaţi din sectorul chimic) VEB Dutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1967, 333 p., 74 fig. şi 77 tabele, format 165 × 230 mm.

Dezvoltarea vertiginoasă a chimiei şi industriei chimice ridică probleme din ce în ce mai dificile pentru cei care elaborează manuale de chimie ca să poată cuprinde într-un număr limitat de pagini, problemele fundamentale şi moderne ale chimiei într-un mod accesibil celor care le studiază.

Lucrarea de faţă caută să răspundă acestor cerinţe, cuprinzînd noţiunile fundamentale teoretice ale chimiei anorganice şi chimiei organice, cu menţionarea unor aspecte tehnologice la unele substanţe mai importante; deosebit accent se pune pe problemele de chimie-fizică. Astfel, primele capitole ale lucrării cuprind noţiuni despre structura substanţelor, sistemul periodic al elementelor, legăturile chimice, combinaţii complexe, procese redox, acizi, baze şi săruri, legea acţiunii maselor.

Descrierea elementelor începe cu cele din prima perioadă principală din sistem, adică în ordinea completării cu electroni, a învelişului electronic. Ultimele capitole sînt rezervate chimiei organice. După o introducere sumară, se prezintă, legătura chimică în compuşii organici, în special hibridizarea, clasificarea reacţiilor organice, după tipul de reacţie şi după mecanismul desfăşurării reacţiilor, după care urmează descrierea compuşilor alifatici şi a celor aromatici. În final, după indicarea combinaţiilor heterociclice şi a hidraţilor de carbon, se descriu compuşii macromoleculari, grăsimile şi detergenţii. S-a căutat ca pe lîngă considerentele clasice ale chimiei organice să se indice şi interpretarea în lumina teoriei electronice, a reacţiilor chimice organice.

Desigur că atîtea noţiuni sînt greu de cuprins într-un volum atît de restrîns de pagini, la un nivel accesibil elevilor. Totuşi, autorii au reuşit să facă faţă cerinţelor, adresîndu-se celor care studiază, pe înţelesul lor, astfel încît cartea poate fi folosită nu numai de elevii cu o pregătire prealabilă în anii de şcoală, ci şi de către cei care doresc să se pună la curent cu noţiunile fundamentale ale chimiei. Un aspect pozitiv în sistematizarea materialului îl constituie şi prezentarea sub formă de tabele, mult utilizată de autori. De asemenea s-a dat importanţă şi prezentării grafice. În afară de diferitele figuri sugestive, tiparul a fost astfel ales încît să se poată face o diferenţiere a textului. Astfel, de exemplu, noţiunile teoretice esenţiale sînt indicate în text prin două linii verticale la marginea stîngă; o înşirare de noţiuni este semnalizată prin puncte; o linie verticală semnalizează posibilităţile de utilizare a unei substanţe; un semn de exclamare atrage atenţia asupra protecţiei muncii şi a sănătăţii, definiţiile sînt tipărite cu aldine, părţi mai puţin importante din text, care eventual ar putea fi omise de cititori, sînt tipărite cu litere mai mici etc.

J. R. DYER: **Spectroscopie d'absorbtion appliquée aux composés organiques** (Spectroscopia de absorbţie la compuşii organici). Paris, Ed. Dunod, 1967, 154 p., 116 fig., 10 tabele.

Cercetările în chimia organică impun necesitatea cunoaşterii naturii produselor sintetizate, a structurii diverşilor compuşi, a prezenţei anumitor grupe funcţionale în produsele de reacţie sau absenţa lor' purităţii unui compus nou sintetizat sau din fabricaţia curentă etc. Pentru a răspunde la toate aceste probleme, trebuie cunoscute spectrele compuşilor respectivi. Astfel, spectrele în ultraviolet, spectrele în infraroşu şi cele de rezonanţă magnetică nucleară caracterizează bine fiecare compus organic, informaţiile furnizate de aceste trei metode de analiză completîndu-se între ele. Desigur că pentru a cunoaşte compoziţia şi structura unui compus mai sînt necesare şi date obţinute cu ajutorul IR, (analizei chimice şi unor determinări fizice).

Cum pe chimistul organician sau pe cercetător îl interesează mai mult să interpreteze just (spectrele) compusului de care se ocupă decît detalii asupra aparaturii şi metodei de analiză, autorul în lucrarea sa a dat prioritate aspectelor aplicative ale spectroscopiei de absorbţie dezvoltînd latura teoretică numai în măsura în care este strict necesară pentru o interpretare judicioasă a spectrelor. Ca urmare, cartea cuprinde numeroase reproduceri fotografice, tabele şi figuri sau grafice din care se pot observa cu uşurinţă elementele care interesează pe cercetător: caracteristicile fiecărei legături în spectrul de absorbţie şi maximele de absorbţie, frecvenţele caracteristice ale grupelor funcţionale, poziţiile absorbţiei protonilor în funcţie de structură etc.

Numeroasele fotografii ale spectrelor compuşilor organici sînt deosebit de utile: Astfel, compararea spectrului substanţei pure cu cel obţinut în cazul real, serveşte bine pentru interpretări asupra structurii şi purităţii.

Caracterul net aplicativ al cărţii şi modul în care ea este redactată o fac utilă pentru chimiştii organicieni, deşi nu sînt dezvoltate aspectele teoretice decît în cazul rezonanţei magnetice nucleare; mai puţin vine în ajutorul analiştilor de specialitate.

THIÉRY, P.: **„L'ignifugation"** (Ignifugarea) Ed. Dunod Paris, 1967, 120 p.

Problemele legate de ignifugarea materialelor prezintă în ultimul timp o importanţă din ce în ce mai mare. Pentru specialiştii din domeniul materialelor plastice şi a cauciucurilor sintetice, al construcţiilor, aeronauticii şi navigaţiei, din industria vopselelor sau a hîrtiei, a textilelor sau lemnului, ignifugarea a devenit o problemă comună, asemenea preocupări din domenii disparate au dus la formularea unor ipoteze fundamentate ştiinţific pentru stabilirea unui mecanism al ignifugării. Pe baza cunoştinţelor moderne, în această direcţie s-au făcut multe realizări importante. Cercetări vaste au fost necesare în special în ultima vreme cînd materialele plastice au fost larg răspîndite în cele mai variate domenii

După elucidarea terminologiei folosite în ignifugare, autorul se ocupă de agenţii de ignifugare. Clasificarea acestora şi modul lor de acţiune servesc pentru a elucida problemele legate de ignifugare. Se subliniază rolul ignifugării la diminuarea inflamabilităţii unor materiale inflamabile la micşorarea vitezei de propagare a flăcării, la realizarea unei stingeri a flăcării în cazul dispariţiei sursei de foc exterior, la reducerea fenomenelor de postincandescenţă etc.

Dintre materialele inflamabile, cea mai mare parte din carte este consacrată materialelor plastice. O introducere în domeniu serveşte pentru a cunoaşte compoziţia şi structura lor, domeniile de aplicare şi dinamica producţiei principalelor materiale plastice. Inflamabilitatea acestora este judicios explicată în legătură cu compoziţia lor. Pentru a studia protecţia lor contra focului sînt sumar trecute în revistă concepţiile moderne cu privire la combustie, teoriile cuprinzînd numeroase indicaţii bibliografice. Agenţii chimici care au o acţiune de întîrziere a combustiei prin orientarea descompunerii în sensul formării produselor necombustibile, sau prin intervenţia în mecanismul chimic al combustiei, întrerupînd reacţia în lanţ, ocupă un capitol special. Pe baza aspectelor teoretice sînt discutate efectele diverşilor tipuri de aditivi: compuşi halogenaţi, derivaţi fosfatici, compuşi de azot, oxidul de stibiu, fier-pentacarbonil.

Tehnica ignifugării principalelor materiale plastice este tratată în mod deosebit în curte. Clasificate după natura materialelor plastice, procedeele de ignifugare sînt descrise pentru fiecare mod de lucru, subliniind cazurile cînd se folosesc simultan două sau mai multe mijloace de ignifugare pentru asigurarea unor rezultate mai bune. Datele comparative sînt tabelate pentru a se evidenţia efectul de ignifugare obţinut prin diverse procedee.

● ● ●

N. Anghelescu

# CONTRIBUŢII LA SINTEZA ACIDULUI O,O-DIETILDITIOFOSFORIC

Acidul O,O-dietilditiofosforic este un produs intermediar folosit pentru obţinerea mai multor compuşi cu importanţă economică deosebită, ca: insecticide (Etion, Fencaptan, Paration, Timet, Trition etc.), adezivi pentru uleiuri lubrifiante, în scopul de a le conferi proprietăţi de antiuzură şi de inhibare a coroziunii, plastifianţi, agenţi de flotaţie adecvaţi separării diferitelor metale [1] antioxidanţi pentru uleiuri minerale [2].

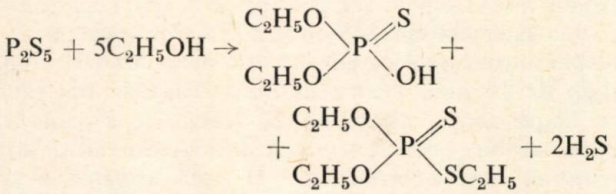
În prezent, prepararea acidului O,O-dietilditiofosforic se face exclusiv prin reacţia dintre pentasulfura de fosfor şi alcoolul etilic.

Este cunoscut de mai bine de 100 de ani că $P_2S_5$ reacţionează cu alcooli (sau fenoli), dar această sinteză nu a fost elucidată corect de la început.

Primul care s-a ocupat de această sinteză a fost K é k u l é [3], care a presupus că în reacţia dintre $P_2S_5$ şi alcool etilic se formează etilmercaptan, astfel:

$$P_2S_5 + 5C_2H_5OH \rightarrow 5C_2H_5SH + P_2O_5.$$

După aceasta, C a r i u s [4] a arătat că reacţia dintre $P_2S_5$ şi alcoolul etilic ar decurge astfel:



Dar nici această explicaţie nu redă pe deplin realitatea.

P i s c i m u k a [5] a stabilit că în reacţia dintre $P_2S_5$ şi alcoolul etilic rezultă un produs principal—acidul O,O-dietilditiofosforic (DDF).

Lucrările ulterioare ale diferiţilor autori [6, 7, 8] au confirmat rezultatele obţinute de P i s c i m u k a, prin care reacţia dintre alcooli, respectiv fenoli, cu $P_2S_5$ poate fi redată corect după schema:

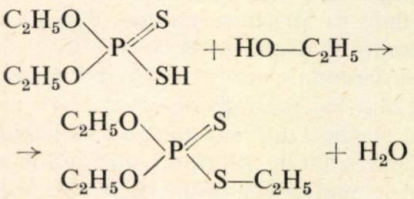
$$P_2S_5 + 4ROH \rightarrow 2(RO)_2P(S)SH + H_2S$$

Din datele din literatura de specialitate rezultă că reacţia dintre alcoolul etilic cu $P_2S_5$ se realizează prin introducerea $P_2S_5$ peste alcool [8, 9] sau alcoolul se adaugă la $P_2S_5$ suspendată într-un solvent inert ca benzen, toluen [10, 11, 12] sau chiar DDF [13].

Lucrînd cu un exces de alcool faţă de $P_2S_5$, cantitatea de produse secundare creşte, mai ales cînd sinteza are loc fără solvent inert. Dintre produsele secundare, rezultate mai importante s-au obţinut cu O,O-trietilditiofosfatul alături de alte produse acide.

C a r i u s [4], după cum s-a arătat, a presupus că trietilditiofosfatul se formează direct din reacţia dintre $P_2S_5$ şi alcool.

D r a b e k şi colaboratorii [14] afirmă că triesterul se obţine din DDF, rezultat din reacţia cu alcool etilic astfel:



O,O-trietilditiofosfatul este un lichid cu punct de fierbere 58—59°C/0,2 mm Hg, $n_D^{25} = 1{,}5022$ [14, 15].

Procedeele în care $P_2S_5$ este suspendată într-un solvent sînt cele mai adecvate, deoarece, în cazul cînd se lucrează fără solvent, creşte cantitatea de reziduuri, iar reacţia fiind exotermă se conduce greu, mai ales în instalaţie industrială. Prin distilarea produsului de reacţie la presiune redusă se obţine DDF pur. Purificarea se poate face şi prin tratarea DDF brut cu o soluţie de carbonat de sodiu. Soluţia apoasă de sare de sodiu a DDF după separarea de impurităţi (produse insolubile în soluţie de carbonat) se acidulează cu HCl concentrat, se extrage cu eter etilic, se usucă pe sulfat de sodiu şi se distilă [16].

În stare pură, DDF este un lichid incolor, cu miros caracteristic, solubil în solvenţi organici, ca: benzen, toluen, $CCl_4$ etc. p.f. = 81,5—82,5°C/5 mm Hg [9, 13], $n_D^{25} = 1{,}5076$, $d^{20°} = 1{,}1654$ [9, 13].

DDF reacţionează cu clorul, dînd 0,0-dietilclortiofosfat [17], cu fosgenul, cu alcoolii, cu hidrocarburile olefinice [21].

Formează săruri cu: Pb, Co, Fe, Cu, Zn, Co, Ba, Al, Mg, Ni, Na, K, $NH_4$ etc. [13, 18].

Sărurile alcaline ale DDF se obţin sub formă anhidră sau în soluţie apoasă, astfel:

a. La DDF dizolvat în acetonă se adaugă cantitatea stoichiometrică de carbonat de sodiu, iar sarea de sodiu rezultată se separă prin distilarea solventului [12].

b. O soluţie de etoxid de sodiu în alcool se adaugă peste DDF sub agitare, la temperatura de 5—8°C. Sarea de sodiu se separă prin distilarea alcoolului [10].

c. Prin tratarea DDF cu o soluţie de NaOH se obţine o soluţie apoasă de sare de sodiu a DDF, care se foloseşte ca atare pentru alte sinteze [19].

Lucrînd cu carbonat sau hidroxid de potasiu, rezultă sarea de potasiu a DDF.

Sarea de sodiu anhidră se prezintă sub formă de cristale, de culoare albă, cu miros caracteristic, cu un punct de topire de 186—187°C. Este foarte higroscopică, formează cu umiditatea din aer un trihidrat stabil, care nu mai absoarbe apa, cu p.t. = 33,5°C. Trihidratul rezultă și prin evaporarea unei soluții apoase de sare de sodiu [10].

**Partea experimentală**

*Sinteza DDF*

S-au efectuat experiențe de laborator pentru sinteza DDF folosind ca mediu de reacție benzen, toluen și xilen tehnic. Cantitatea de solvent folosită este de 200—250 $cm^3$/mol $P_2S_5$. Din reacție se obține DDF cu un randament de 80—85% față de $P_2S_5$ (determinare prin analiză colorimetrică).

Separarea DDF din amestecul de reacție se face prin distilare: în prima fază se recuperează solventul prin distilare la presiune redusă (30—40 mm Hg), apoi se continuă distilarea la 75—83°C/3—5 mm Hg. În reziduuri rămîn circa 5—10 % DDF nerecuperat.

S-au făcut încercări de sinteză a DDF folosind ca mediu de reacție DDF sau reziduurile lichide rămase de la distilarea DDF. Produsul s-a obținut cu randamente aproximativ egale ca în experiențele menționate. Nu este recomandabil să se lucreze cu aceste reziduuri, deoarece sînt corosive și vîscoase. Totodată, prezintă inconvenientul la manipulare, depozitare și transport, fiindcă necesită vase emailate și conducte rezistente la medii corosive.

Utilizînd alcool etilic de 96% se obține DDF cu un randament de 60—61%. Deci prezența apei în mediul de reacție este nefavorabilă.

*Sinteza sării de sodiu, de potasiu și de amoniu a DDF*

Reacția de neutralizare a DDF are loc în mod practic cantitativ. Aparatura este formată dintr-un balon de sulfonare de 1,5 l, prevăzut cu agitator, termometru, refrigerent ascendent, așezat pe baie de apă.

a. Un mol DDF se dizolvă în 800 $cm^3$ acetonă, se răcește la 8—10°C și se introduce treptat sub agitare $Na_2CO_3$ în cantitate stoichiometrică. Se observă degajarea de $CO_2$ din reacție. După distilarea acetonei din amestec la presiune normală se obțin 200—205 g sare de sodiu.

b. Sarea de potasiu se prepară în același mod ca și sarea de sodiu. În cazul cînd se folosește un exces de carbonat, acesta rămîne în suspensie și se separă prin filtrare înainte de distilare.

c. Sarea de amoniu se prepară, cu aceeași aparatură care a fost menționată, prin barbotarea a 30 g $NH_3$ gazos într-o soluție de DDF (1 mol) dizolvat în 800 $cm^3$ acetonă la temperatura de 5—8°C.

Reacția se urmărește prin determinarea *p*H-ului. Cînd se ajunge la *p*H = 9,3—9,6, reacția este terminată. Durata introducerii $NH_3$ este de circa o oră. Se încălzește apoi la 20°C și se purjează un curent de aer pentru îndepărtarea excesului de $NH_3$ dizolvat în masa de reacție. Sarea de amoniu se prepară prin distilarea acetonei.

Sarea de sodiu, de potasiu sau de amoniu se poate folosi și ca atare în mediu de reacție, ca intermediar pentru alte sinteze.

Sinteza DDF și a sărurilor respective, după modul de lucru descris, prezintă următoarele dezavantaje:

— Distilarea DDF la un vid de 2—5 mm Hg este o operație dificilă la scară industrială, în plus necesită investiții suplimentare, ca aparatură emailată, pompe de vid etc. și se impun condiții deosebite de tehnica securității.

— Pierderi de solvent, benzen, toluen, la distilarea DDF (circa 15—20%) și de acetonă sau de alcool la distilarea sării de sodiu.

— O parte din DDF (6—10%) rămîne în reziduul de distilare, și ca atare randamentul în produsul finit scade la 73—76%.

*Sinteza DDF în mediu de ulei de parafină*

Pentru simplificarea tehnologiei de fabricație și spre a evita dificultățile menționate, ca faza de distilare a solventului și a DDF, s-au făcut experiențe cu diferite lichide inerte și nemiscibile, cu scopul ca DDF rezultat din reacție să se separe prin decantare.

DDF este practic insolubil în hidrocarburi alifatice, de aceea s-a ales uleiul de parafină ca mediu de reacție, conform STAS 1092-52.

Modul de lucru stabilit este următorul:

Într-un balon de sulfonare de 1,5 l, prevăzut cu agitator, termometru, refrigerent ascendent și pîlnie de picurare, așezat pe baie de apă, se introduc 375 $cm^3$ (337 g) ulei de parafină, apoi 333 g (1,5 moli) $P_2S_5$ sub agitare. Se încălzește la 60°C și se picură 375 $cm^3$ (296 g) alcool etilic absolut (exces 7%).

Temperatura se menține între 60 și 65°C. Picurarea alcoolului durează o oră. Se încălzește apoi la reflux (80°C), unde se menține încă o oră, pentru definitivarea reacției. Temperatura în timpul reacției nu trebuie să depășească 85°C, deoarece se formează rășini. Se barbotează apoi cu gaz inert (în acest caz $CH_4$, $N_2$) timp de 15 min, pentru îndepărtarea $H_2S$ dizolvat.

După răcire, amestecul de reacție se separă în două straturi, stratul superior format din uleiul de parafină care se reintroduce la șarja următoare, și stratul inferior DDF, care se prelucrează pentru obținerea sării de sodiu.

Randamentul reacției este de 83—86%.

Condițiile de lucru au fost stabilite în urma studierii parametrilor tehnologici, iar rezultatele sînt date în tabela 1.

Acidul O,O-dietilditiofosforic tehnic obținut este un lichid de culoare brună, cu miros caracteristic, neplăcut, $d_4^{20}$ = 1,125—1,130.

*Sinteza sării de sodiu a DDF*

Dintre diferitele procedee experimentate în vederea stabilirii parametrilor tehnologici s-a constatat că procedeul în care sinteza sării de sodiu are loc în soluție apoasă este cel mai potrivit din următoarele motive:

— evită folosirea solvenților organici;

— soluția de sare de sodiu se separă de impuritățile organice prin decantare;

— produsul se folosește ca atare pentru alte sinteze;

— tehnologie de fabricație simplă.

**Tabela 1**

STUDIUL PARAMETRILOR LA SINTEZA ACIDULUI O,O-DIETILDITIOFOSFORIC

| Nr. crt. | Temperatură, °C | | Timp, h | | Proporţii reactanţi | | | D D F brut | | Randament faţă de $P_2S_5$, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | de picurare | de completare a reacţiei | de picurare | de desăvîrşire a reacţiei | exces alcool corespunzător % | ulei de parafină ml/mol $P_2S_5$ | raport molar alcool $P_2S_5$ | cantitate, g | puritate, % | |
| 1 | 55—60 | 80 | 1 | 1 | 7 | 250 | 4,28 | 580 | 80,1 | 83,5 |
| 2 | 60—65 | 80 | 1 | 1 | 10 | 250 | 4,40 | 572 | 80,3 | 82,3 |
| 3 | 60—65 | 80 | 1 | 1 | 7 | 250 | 4,28 | 581 | 83,4 | 86,8 |
| 4 | 60—65 | 80 | 1 | 1 | 7 | 350 | 4,28 | 568 | 79,0 | 80,3 |
| 5 | 60—65 | 80 | 0,5 | 1 | 7 | 250 | 4,28 | 578 | 81,4 | 85,5 |
| 6 | 60—65 | 80 | 1 | 0,5 | 7 | 250 | 4,28 | 578 | 81,0 | 83,9 |
| 7 | 60—65 | 80 | 1 | 1,5 | 7 | 250 | 4,28 | 580 | 80,1 | 83,5 |
| 8 | 60—65 | 80 | 1 | 1 | 15 | 250 | 4,60 | 576 | 76,5 | 78,8 |
| 9 | 60—65 | 80 | 1 | 1 | 7 | 200 | 4,28 | 570 | 80,3 | 81,2 |
| 10 | 60—65 | 80 | 1 | 1 | 4 | 250 | 4,16 | 577 | 79,1 | 81,7 |
| 11 | 60—65 | 90 | 1 | 1 | 7 | 250 | 4,28 | 566 | 78,5 | 79,6 |
| 12 | 60—65 | 80 | 1,5 | 1 | 7 | 250 | 4,28 | 575 | 82,2 | 85,0 |

**Tabela 2**

NEUTRALIZAREA DDF CU SOLUŢIE DE HIDROXID DE SODIU

| Nr. crt. | D D F brut | | | Concentraţia NaOH, % greutate | Sare de sodiu DDF * | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | cantitate, g | puritate, % | DDF g | | cantitate, g | puritate exprimat în DDF, % | randament sare de sodiu faţă de DDF, % |
| 1 | 580 | 80,1 | 465,0 | 25,0 | 860 | 53,5 | 98,9 |
| 2 | 568 | 80,3 | 456,0 | 23,0 | 880 | 51,6 | 99,0 |
| 3 | 577 | 83,4 | 481,2 | 20,0 | 985 | 48,0 | 98,5 |
| 4 | 564 | 79,0 | 445,6 | 22,8 | 848 | 52,1 | 99,0 |
| 5 | 573 | 81,4 | 466,4 | 24,5 | 870 | 53,3 | 99,6 |
| 6 | 573 | 81,0 | 463,3 | 23,3 | 886 | 51,9 | 99,2 |

* Sarea de sodiu DDF după calcul corespunde la 89,4% DDF.

Aparatura este formată dintr-un vas de sulfonare de 2,5 l, prevăzut cu termometru, agitator, pîlnie de picurare, aşezate pe baie de apă.

În vasul de reacţie se introduce DDF brut şi sub agitare se picură o soluţie de 25% NaOH, pînă la *p*H = 8—8,5, menţinînd temperatura între 20—30°C. După introducerea soluţiei de NaOH, se continuă agitarea încă 20 min şi se verifică *p*H-ul. Se opreşte agitarea, iar produsul de reacţie se separă în două straturi: un strat apos inferior, format din soluţia de sare de sodiu şi un strat organic, la partea superioară, care constă din produse secundare de la sinteza DDF, amestecat cu cantităţi mici de ulei de parafină de culoare cenuşie şi care reprezintă un deşeu.

Conţinutul de sare de sodiu din soluţia apoasă, exprimat în DDF, este de 48—53%. Cînd concentraţia soluţiei de NaOH depăşeşte 25%, sarea de sodiu a DDF rezultată din reacţie cristalizează în timp din soluţia apoasă.

Soluţia de sare de sodiu este de culoare galbenă, nu prezintă aspecte de descompunere şi nici miros de $H_2S$, $d_4^{20} = 1{,}170—1{,}180$.

Rezultatul experienţelor pentru stabilirea parametrilor sînt date în tabela 2.

*Obţinerea DDF şi a sării de sodiu în instalaţia-pilot*

Instalaţia-pilot este amplasată într-o încăpere separată, dotată cu dispozitive de comandă şi control din exterior. Avînd în vedere natura toxică a hidrogenului sulfurat, vasele de reacţie sînt prevăzute cu o ventilaţie suplimentară, pentru îndepărtarea gazelor toxice [20].

Hidrogenul sulfurat se detectează cu hîrtie de acetat de plumb, atîrnată în jurul instalaţiei, în locurile unde degajările pot fi anticipate.

Pentru evitarea degajărilor de substanţe toxice prin pierderile de lichide datorită neetanşeităţii, vasele de reacţie sînt aşezate în cascadă, iar circulaţia substanţelor în fluxul tehnologic se face prin cădere liberă.

Utilajele mai importante ale instalaţiei, redate în schema tehnologică, prezentată în figura 1 sînt:

1. Vas de reacţie de 40 l, confecţionat din fontă emailată, prevăzut cu manta de încălzire şi răcire, agitator-elice, condensator ascendent, termometru şi lanternă.

2. Vas de măsură pentru alcool etilic, de 20 l, confecţionat din OL, prevăzut cu sticlă de nivel şi rotametru.

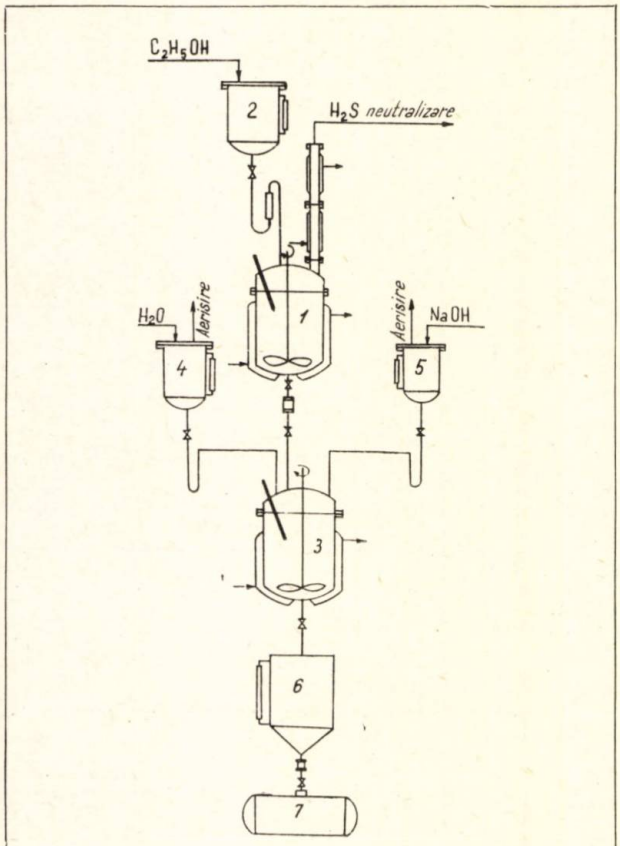


Fig. 1

3. Vas de neutralizare de 60 l, confecționat din fontă emailată, prevăzut cu manta de răcire, agitator-elice și termometru.

4. Vas de măsură de 20 l, pentru apă, confecționat din OL, cu sticlă de nivel.

5. Vas de măsură de 20 l, pentru soluție de NaOH din OL, cu sticlă de nivel.

6. Vas separator de 75 l, cu fund conic, prevăzut cu sticlă de nivel și lanternă.

7. Vas depozit pentru soluția de sare de sodiu.

*Modul de lucru*

În vasul de reacție se introduc 14,8 l ulei de parafină, apoi 14 kg (63 moli) $P_2S_5$ sub agitare. Se încălzește cu apă caldă în manta la 60°C, și din vasul de măsură se picură 15,7 l alcool etilic. Se menține temperatura între 60 și 65°C.

Durata picurării a fost de aproximativ 1,5 ore, în loc de o oră cît a fost stabilită în laborator. Hidrogenul sulfurat care se degajă din reacție este neutralizat în două turnuri cu o soluție de hidroxid de sodiu în contracurent. Vasul de reacție și cele prin care trece hidrogenul sulfurat sînt menținute sub un vid slab, cu ajutorul unui ventilator final.

Se încălzește la reflux (80°C) și se menține timp de o oră, apoi se barbotează în reactor un gaz inert ($N_2$) timp de 15 min, pentru îndepărtarea hidrogenului sulfurat dizolvat.

Se răcește cu apă în manta pînă la 30°C, se oprește agitarea, iar amestecul de reacție se separă în două straturi. Uleiul de parafină (13,6 l) formează stratul superior rămas în vas pentru șarja următoare la care se adaugă 5—8% ulei de parafină proaspăt. Stratul inferior format din 23,8 kg DDF se golește prin cădere liberă în vasul de neutralizare. Separarea straturilor se observă cu ajutorul unei lanterne.

DDF se obține cu un randament de 86—89%.

Rezultatele obținute sînt date în tabela 3.

*Sinteza sării de sodiu a acidului* O,O-*dietilditiofosforic în soluție apoasă*

Prin neutralizarea DDF a soluției de 23—25% NaOH se obține sarea de sodiu astfel:

În autoclava emailată *3* se introduce, prin cădere liberă, DDF. Se răcește cu apă în manta pînă la 14—16°C și sub agitare se picură din vasul *5* soluția de NaOH. Viteza de introducere a cantității de NaOH pentru neutralizare este condiționată de temperatură care nu trebuie să depășească 30°C. Durata introducerii soluției de NaOH este de 2—2,5 ore, cînd în final *p*H = 8—8,5. Se continuă agitarea încă 30 min și se verifică *p*H-ul.

Produsul prin cădere liberă intră în vasul separator *6*, unde decantează în două straturi: un strat apos inferior, format din soluția de sare de sodiu, de culoare galbenă și un strat superior organic inutilizabil, care se depozitează și se distruge prin ardere.

Sarea de sodiu se analizează și se folosește mai departe ca intermediar la alte sinteze.

În timpul experimentării s-a constatat că menținerea temperaturii de reacție între limitele stabilite este dificilă, de aceea s-a modificat, la șarjele următoare, modul de lucru astfel:

În vasul de neutralizare se introduce o cantitate de apă din vasul de măsură *4*. Sub agitare se adaugă DDF din vasul de reacție *1*. Se răcește vasul în

**Tabela 3**

STUDIUL PARAMETRILOR LA SINTEZA ACIDULUI O,O-DIETILDITIOFOSFORIC ÎN INSTALAȚIA-PILOT

| Nr. crt. | Intrat | | | | | | | Raport molar $\frac{C_2H_5OH}{P_2S_5}$ | Exces alcool, % | Total intrat, kg | Ieșit | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | ulei de parafină, kg | $P_2S_5$ | | alcool etilic | | | | | | | ulei de parafină, kg | DDF brut | | $H_2S$ calculat, kg | pierderi, kg |
| | | kg | moli | kg | l | conținut în apă, % | moli | | | | | kg | puritate, % | | |
| 1 | 13,30 | 14,00 | 63,06 | 12,4 | 15,7 | 0,44 | 269,5 | 4,27 | 6,90 | 39,70 | 12,24 | 23,80 | 87,3 | 2,15 | 1,51 |
| 2 | 12,30 | 13,50 | 60,81 | 12,0 | 15,2 | 0,50 | 260,8 | 4,30 | 7,30 | 37,80 | 11,40 | 23,10 | 84,5 | 2,07 | 1,23 |
| 3 | 12,40 | 13,39 | 60,31 | 12,0 | 15,2 | 0,45 | 260,8 | 4,32 | 8,00 | 37,79 | 11,50 | 22,70 | 86,0 | 2,05 | 1,54 |
| 4 | 12,90 | 13,43 | 60,50 | 12,0 | 15,2 | 0,25 | 260,8 | 4,31 | 7,90 | 38,33 | 12,00 | 23,00 | 86,7 | 2,06 | 1,28 |

**Tabela 4**

STUDIUL PARAMETRILOR LA SINTEZA SĂRII DE SODIU A DDF ÎN INSTALAȚIA-PILOT

| Nr. crt. | Intrat | | | | | | | Total intrat, | Ieșit | | | | Randament față de DDF, |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | DDF brut | | apă, | soluție hidroxid de sodiu | | | | | sare de sodiu a DDF | | strat organic, | pierderi | |
| | kg | puritate, % | l | kg | l | g% | corespunzător la NAOH 100%, kg | kg | kg | puritate, % | kg | kg | % |
| 1 | 23,80 | 87,3 | — | 21,35 | 16,8 | 23,5 | 5,0 | 45,15 | 39,6 | 51,9 | 4,10 | 0,95 | 98,9 |
| 2 | 23,10 | 84,5 | 7 | 11,30 | 8,0 | 38,0 | 4,3 | 41,40 | 37,9 | 51,3 | 3,10 | 0,40 | 99,9 |
| 3 | 22,70 | 86,0 | 10 | 11,30 | 8,0 | 38,0 | 4,3 | 44,00 | 39,0 | 49,5 | 4,50 | 0,50 | 98,5 |
| 4 | 23,00 | 86,7 | 9 | 12,10 | 8,6 | 38,0 | 4,6 | 44,10 | 39,0 | 51,6 | 4,30 | 0,80 | 100,0 |

manta la 14—16°C și se picură o soluție de 30—40% NaOH.

Cantitatea de apă introdusă în vasul inițial (vasul de neutralizare) este calculată în așa fel, ca împreună cu soluția concentrată de NaOH utilizată să corespundă la o concentrație de 23—25% NaOH.

Rezultatele obținute sînt date în tabela 4. Lucrînd după modul de lucru descris pentru neutralizare se pot folosi soluții concentrate de hidroxid de sodiu.

## Concluzii

S-au stabilit în laborator și în instalație-pilot parametrii tehnologici pentru sinteza acidului O,O-dietilditiofosforic și a sării de sodiu respective, într-o aparatură simplă și cu un număr redus de faze.

Acidul O,O-dietilditiofosforic se obține din $P_2S_5$ și alcool etilic, folosind ca mediu de reacție ulei de parafină de care se separă prin decantare.

Sarea de sodiu a acidului O,O-dietilditiofosforic se obține prin neutralizarea cu soluție apoasă de hidroxid de sodiu a acidului O,O-dietilditiofosforic și se separă prin decantare.

**Bibliografie**


1. Hoeberg, E. Brevet S.U.A. 2632020; C.A. **48**, 1954, h 2 759.
2. Hook, O. Ed. și Moss, Ph: Brevet S.U.A. 2566129; C.A. **47**, 1953, 4 358 b.
3. Kekule, A. F. În: Ann. Chem. **90**, 1854, p. 309.
4. Carius, L. În: Ann. Chem. **112**, 1859, p. 190; 119, 1861, p. 289.
5. Piscimuka, S. P. În: J. Chim. Ukraine, **1**, 1925, p. 87—89 C.A. **20**, 1926, p. 2 816.
6. Mastin, N. T., Norman, R. G. și Weilmunster, A. E. În: Am. Chem. Soc. **67**, 1945, p. 1 662.
7. Cambi, L. În: Chim. Ind. **26**, 1944, p. 97.
8. Malatesta, L. și Pizzolti, R. În: Chim. Ind. **27**, 1945, p. 6.
9. Kabachnik, M. I. și Mastrynkova Izv. Akad. Nauk S.S.S.R. Otdel Khim. 1953, p. 125—5; C.A., **48**, 1954, p. 3 244 e.
10. Bode, H. Fresenius 'Zeitsc, Anal. Chem., **185**, p. 99, 1962.
11. Yu—Yii Chen și Hua—Tsen Yang În: Hua Hsuch Pao **25**, 1959, p. 289 — 294; C.A., **54**, 1960, 16 389 g.
12. Hoegberg, E. și Cassaday, J. În: J. Am. Chem. Soc., **73**, 1951, p. 557—559, C.A. **45**, 1951, 5 609h.
13. Malatesta, L. În: Gazz. Chim. **81**, 1951, p. 596—608, C.A. **46**, 1952, 6079h.
14. Drabek, T., Masek, J. și Truchlik, S. Sbornic Prac. Vyskumn-cho ustayn. Agrochemikey, 1961, p. 75—83.
15. Lippman, A. E. În: The J. Org. Chem., **31**, 1966, p. 471—473, C.A. 64, 1966, 9580f.
16. Bacon, W. E. și Le Suer, W. M. În: J. Am. Chem. Soc., **76**, 1954, p. 670.
17. Lemetre, G. Brevet italian 639015 ($C_{07f}$); C.A. **59**, 1963, p. 2 649e.
18. *** Soc. Esso Ressearch and Eng.Company, SUA, Brevet Franța 1354630. ($Cl_{c07f}$); C.A. **61**, 8191, h.
19. Willard, J. și Henahan, J. Brevet S.U.A. 3014058, 1961; C.A. **57**, 1962, 4543 f.
20. Curven, K. M. În: Chem. & Ind. **34**, 1958, p. 1 096.
21. Oswald, A. A., Griesbaum, K. și Hudson. În: J. Org Chem. **28**, 1963, p. 1 262; C.A. **58**, 1963, 12436 e.

# ▲ ŞTIRI DIN ÎNTREPRINDERI ▲

Pe platforma Combinatului petrochimic-Ploieşti a fost terminat un nou obiectiv industrial: Fabrica de dimetiltereftalat. Din paraxilen, materie primă asigurată de rafinăria Brazi, se vor obţine anual 14 000 t dimetiltereftalat de mare puritate, substanţă chimică utilizată la fabricarea fibrelor poliesterice.

Gama de produse a uzinei „Colorom" Codlea s-a îmbogăţit cu încă două noi sortimente de coloranţi, care se adaugă la cele nouă care s-au fabricat în anul 1968. Este vorba despre coloranţii portocaliu complex şi bordo complex, cu calităţi superioare, foarte rezistenţi la lumină şi spălare. Aceşti coloranţi se folosesc la vopsitul lînii, mătăsii şi firelor sintetice. O dată cu realizarea noilor coloranţi, se înlătură importul lor din străinătate. Colectivul uzinei se străduieşte pentru sporirea gamei de coloranţi necesari producţiei de fibre sintetice care este în continuă dezvoltare.

Capacităţile de producţie ale Uzinei de fibre sintetice-Săvineşti sînt în continuă creştere. Astfel, capacităţile la produsele poliamidice „Relon" se vor mări la începutul anului 1969 cu 1 100 t/an fire textile şi 1 000 t/an reţele cord pentru industria de anvelope auto. Creşterea acestor capacităţi se va face pornind de la caprolactama produsă în uzină.

În domeniul fibrelor poliacrilonitrilice cunoscute sub denumirea „Melana", este prevăzută o extindere de 10 000 t/an la începutul anului 1970. Noua instalaţie va produce un copolimer ternar, elaborat în urma cercetărilor proprii, pe bază de acrilonitril. Ca solvent de filare se va folosi carbonatul de etilenă sintetizat în uzină într-o instalaţie nouă, care va intra în funcţiune o dată cu noua capacitate de fibră poliacrilonitrilică.

În primele 3 trimestre ale anului 1968 la Combinatul chimic Borzeşti s-a realizat planul de producţie în proporţie de aproape 106,8%.

Importante depăşiri au fost înregistrate în special la sodă caustică cu peste 1 800 t, PVC 672 t, piese de schimb în volum de 1 245 mii lei.

Anul 1968 este primul an cînd uzina de PVC îşi realizează şi depăşeşte prevederile planului de producţie.

În comparaţie cu sarcinile de plan, productivitatea muncii a fost depăşită cu 3,15%.

La preţul de cost s-au realizat economii de aproape 18 mil. lei, din care 60% se datoresc reducerii consumurilor specifice.

Succesele anului 1968 au fost pregătite încă din anul 1967.

Întrucît din studiile elaborate de către laboratoarele de cercetare ale uzinei şi a experimentărilor industriale, s-a constatat un randament de sinteză nesatisfăcător, pentru clorura de vinil au fost luate măsuri pentru extinderea instalaţiei de sinteză şi măsuri de perfecţionarea tehnologiei de fabricare a catalizatorului pentru sinteza clorurii de vinil.

La instalaţia de fabricare a clorurii de vinil s-a montat şi pus în funcţiune în trim. II/1968 o instalaţie de rectificare a clorurii de vinil ca şi instalaţia de recuperare a clorurii de vinil din abgaze.

Conducerea combinatului, pentru a asigura punerea în funcţiune a acestei instalaţii în termen şi atingerea parametrilor proiectaţi în cel mai scurt timp, a introdus asistenţă tehnică pe schimburi, folosindu-se cadre cu experienţă în producţie şi punere în funcţiune. Instalaţia a fost pusă în funcţiune în scurt timp, iar probele tehnologice s-au efectuat fără diminuarea producţiei şi la un nivel calitativ superior faţă de cel obţinut în vechea instalaţie.

Realizarea încă din anul 1967 şi în trim. I al anului 1968 a acestui complex de măsuri, a asigurat realizările arătate la uzina de PVC, succes materializat prin funcţionarea la capacităţile proiectate cu productivităţi superioare faţă de anul 1967 şi realizarea de economii substanţiale la preţul de cost.

Măsuri asemănătoare, cu aceleaşi rezultate, au fost luate şi la uzina de produse clorosodice şi fitofarmaceutice.

Avînd în vedere dinamica prin care se caracterizează industria chimică mondială, dispariţia de pe piaţă a vechilor produse şi înlocuirea lor cu altele noi, apariţia proceselor tehnologice moderne, colectivul uzinei are ca primă sarcină asigurarea dezvoltării viitoare a combinatului, realizîndu-se noi produse cu performanţe superioare.

Lucrările de cercetare şi experimentări industriale au transformat produsele realizate în mărfuri competitive pe piaţa externă.

Fabricarea unor noi insectofungicide: captan, pinetox şi elaborarea procedeului original de îmbogăţire a detoxanului în izomer activ sînt probleme soluţionate sau în curs de rezolvare, care asigură dezvoltarea permanentă a combinatului.

Un colectiv alcătuit din specialişti din Cluj şi Bucureşti, condus de inginerul Mihai Pascu de la Fabrica de medicamente „Terapia", a pus la punct un nou procedeu de condiţionare a comprimatelor medicamentoase. El prevede folosirea unui material pe bază de carboximetilceluloză, precum şi a unei tehnici originale de fabricare a pastilelor. Invenţia a fost primită cu deosebit interes atît în industria farmaceutică din ţară, cît şi peste hotare. Medicamentele comprimate după procedeul românesc se dezagregă mult mai rapid sporindu-şi considerabil eficienţa în timp. Totodată, prin modificarea reţetei de condiţionare, se realizează economii care se ridică anual la aproape 500 000 lei.

Un colectiv de specialişti de la Combinatul chimic Borzeşti a pus la punct o nouă metodă de extragere a substanţelor chimice active din preparate organoclorurate, condiţionate pe suport mineral. Faţă de procedeele cunoscute pînă în prezent, prin noua metodă, timpul de extragere se reduce de la opt ore la numai 5 min, iar cantitatea de solvent, folosită pentru aceste operaţiuni scade cu peste 50%. De asemenea, consumul de energie electrică este considerabil redus, întrucît nu mai este necesară încălzirea băilor de extragere. În plus erorile de apreciere a compoziţiei chimice a solvenţilor sînt eliminate aproape total. Specialiştii apreciază că această metodă va putea fi extinsă şi pentru controlul de fabricaţie a produselor organoclorurate.

La Uzina de acid sulfuric şi superfosfat de la Năvodari se construieşte o nouă linie de 200 000 t acid sulfuric pe an. În cadrul planului de extindere a acestei uzine aici se mai construiesc: două linii pentru producerea acidului fosforic, cu o capacitate anuală de 120 000 t, o instalaţie pentru măcinarea şi depozitarea fosforitelor, precum şi o nouă secţie de granulare a superfosfatului.

Cea mai recentă realizare a chimiştilor de la Combinatul chimic-„Victoria" este construirea, după un proiect al specialiştilor din combinat, prin fonduri de mică mecanizare, a unei instalaţii pentru fabricarea copolimerului stiren-divinilbenzen pentru producerea schimbătorilor de ioni.

Instalaţia, pe lîngă că va asigura un spor considerabil de producţie de schimbători de ioni, va duce şi la reducerea preţului de cost cu cel puţin 10 000 lei/t de schimbători de ioni.

△ △ △

P. Tomescu și C. Caleţeanu

# UTILIZAREA RAȚIONALĂ A CALCIULUI ÎN FABRICAREA SODEI AMONIACALE ȘI A CARBIDULUI

În prezent fabricarea sodei, a carbidului și a amoniacului se realizează în instalații separate, fără utilizarea unor semifabricate sau deșeuri rezultate la un produs, ca material auxiliar sau materie primă la un alt produs.

Analizîndu-se procesele tehnologice ale produselor menționate se constată că există posibilități de cooperare cu numeroase avantaje din punct de vedere economic.

1. În fabricarea sodei calcinate prin procedeul amoniacal (Solvay), ca materii prime se utilizează: varul ars și $CO_2$, obținut prin descompunerea calcarului în cuptoare de var.

Bioxidul de carbon este captat de la cuptoarele de var și introdus în fluxul de fabricare a sodei, împreună cu soluția de sare de bucătărie și amoniac, rezultînd astfel bicarbonat de sodiu și clorură de amoniu.

Varul obținut este trecut în stingătoare cu mers continuu și apoi este introdus sub formă de lapte de var ($Ca(OH)_2$) în circuitul de fabricație.

Clorura de amoniu este descompusă de laptele de var, rezultînd clorură de var și amoniac gaz, care este captat și reintrodus în circuitul de fabricație.

Bicarbonatul de sodiu este descompus prin încălzire în carbonat de sodiu (sodă calcinată), bioxid de carbon și vapori de apă.

Ca deșeu, rezultă clorură de calciu, cu utilizări limitate.

2. Fabricarea carbidului (carbură de calciu) constă din legarea chimică a carbonului din cocs cu calciul din var în cuptoare electrice, rezultînd carbid ($CaC_2$) și oxid de carbon (CO).

Ca materii prime sînt introduse varul ars și cocsul metalurgic. Pentru ca reacțiile de formare a carbidului să poată avea loc, este necesară intervenția energiei termice date de arcul electric, deoarece reacția este puternic endotermică.

Din reacție ca deșeu de fabricație rezultă CO, care în majoritatea cazurilor se pierde, cu excepția cuptoarelor mai noi, unde se captează parțial și se utilizează drept combustibil.

3. Amoniacul se obține pe cale sintetică, prin legarea catalitică a hidrogenului cu azotul, la un raport optim temperatură-presiune, în coloane de sinteză.

Materia primă de bază este hidrogenul, care se obține prin diverse procedee, din gazele naturale, de regulă gazul metan, rezultînd hidrogen și $CO_2$, acesta din urmă eliminîndu-se ca deșeu.

Azotul necesar reacției se obține din aer fie prin legarea oxigenului cu carbonul din metan, fie prin separarea fracționată de oxigenul din aer în instalații speciale de rectificare.

4. Acetilena se poate obține:

a. *Din carbid* în prezența apei, rezultînd acetilenă și hidroxid de calciu, acesta din urmă deșeu, care se utilizează în mică măsură.

b. *Din gaze naturale*, prin electrocracare sau oxidare parțială, rezultînd un amestec de acetilenă, hidrogen și alte gaze, care sînt apoi separate prin diferite procedee.

Restul de gaze după separarea acetilenei sînt utilizate drept combustibil, sau sînt tratate pentru a se obține hidrogen, care este trecut apoi la sinteza amoniacului.

Față de cele arătate, se propune a se trata fabricarea celor patru produse legate într-un complex de uzine, care să conlucreze între ele, mai ales că se urmărește utilizarea, pe cît mai mult posibil, a deșeurilor și a produselor intermediare.

În principiu se propun fluxuri integrate pentru fabricarea sodei calcinate, a carburii de calciu, a acetilenei pentru materiale plastice și sinteza amoniacului pentru fabricarea ureei, conform schemei de principiu redate în figura 1.

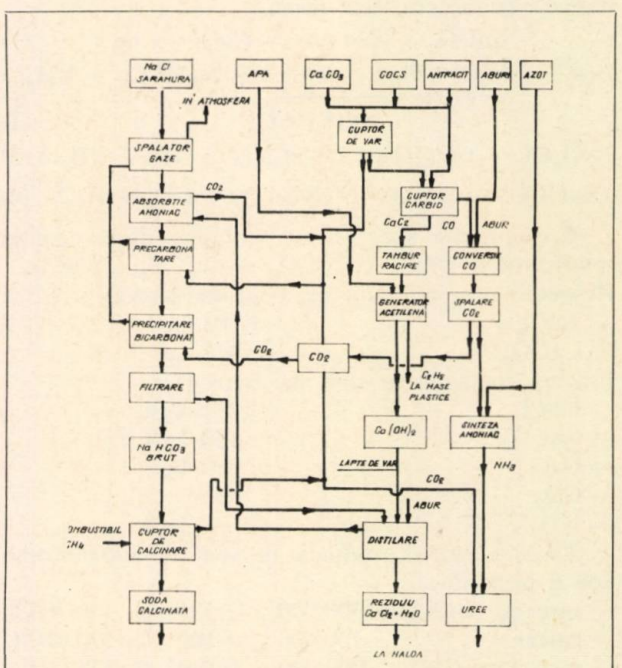



Fig. 1. Schema de principiu.

Astfel, pentru ca circuitul calciului să fie deschis și să treacă succesiv de la calcar la clorura de calciu, intervin o serie de transformări, ca:

— Descompunerea calcarului în oxid de calciu și $CO_2$ prin calcinare la circa 1 000°C.

— Obținerea carburii de calciu ($CaC_2$) și ca deșeu CO, din oxidul de calciu și cărbune, în cuptoare electrice la 2 000°C.

*c.* Obținerea acetilenei, prin descompunerea carbidului ($CaC_2$) cu apa, rezultînd hidroxidul de calciu ($Ca(OH)_2$) ca deșeu.

*d.* Utilizarea $Ca(OH)_2$ la fabricarea sodei calcinate, pentru a prinde clorul și a-l elimina sub formă de $CaCl_2$, ca deșeu în faza de distilare.

*e.* Utilizarea CO, rezultat de la fabricarea carbidului, la sinteza amoniacului, după prealabila conversie cu vapori de apă, în $H_2$ și $CO_2$, ca deșeu, fiind trecut la fabricarea ureei sau la carbonatare.

*f.* Acetilena obținută prin descompunerea carbidului cu apă se va utiliza integral la fabricarea materialelor plastice (cauciuc sintetic, PVC etc.).

*g.* Rămîne deschisă utilizarea clorurii de calciu ($CaCl_2$), care prin piroliză va da acid clorhidric (HCl) și mai departe cu acetilenă poate da clorură de vinil pentru PVC.

Pentru exemplificare, se alege capacitatea de producție a fabricii de sodă calcinată egală cu 300 000 t/an $Na_2CO_3$; restul capacităților de producție de la secțiile corelate vor rezulta ca urmare a celor arătate.

Fluxul de fabricație este arătat în schema de principiu din figura 1.

Avînd ca punct de plecare capacitatea fabricii de sodă calcinată, se va examina în primul rînd acest capitol.

### 1. Fabricarea sodei calcinate prin procedeul amoniacal (Solvay)

Procedeul de fabricare a sodei amoniacale se bazează pe următoarele reacții:

$$CaCO_3 + \text{căldură} \rightarrow CaO + CO_2 \quad (1)$$

$$NaCl + \underbrace{H_2O + NH_3 + CO_2}_{NH_4HCO_3} \rightarrow NaHCO_3 + NH_4Cl \quad (2)$$

$$2NH_4CL + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCl_2 + 2\,NH_3 + 2H_2O \quad (3)$$

$$2NaHCO_3 + \text{căldură} \rightarrow Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O \quad (4)$$

Consumurile specifice se stabilesc după ecuația totalizatoare $2NaCl + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaCl_2$.

Respectiv pentru 1 t sodă se consumă teoretic:

| | |
|---|---|
| — NaCl | 1,103 kg |
| — $CaCO_3$ | 943 kg |

Practic, consumurile sînt mai mari (1).

| | |
|---|---|
| — NaCl | 1,531 kg/t |
| — $CaCO_3$ | 1 100 kg/t |
| — CaO | 580 kg |
| — $CO_2$ | 460 |
| — $NH_3$ | 3 kg/t |

Deci, pentru o producție de sodă de 300 000 t/an vor fi necesare:

| | |
|---|---|
| — sare de bucătărie | 300 000 × 1 531 t = 459 300 t; |
| — calcar | 300 000 × 1 100 t = 330 000 t; |
| — respectiv: CaO | 300 000 × 0,580 = 174 000 t; |
| $CO_2$ | 300 000 × 0,460 = 138 000 t; |
| — amoniac | 300 000 × 0,003 = 900 t. |

Cantitatea de var se va majora cu circa 20%, ce reprezintă pierderile de la fabricarea carbidului și a acetilenei, devenind:

$$174\,000 \times 1{,}20 = 210\,000 \text{ t (CaO)}$$

$$\text{Respectiv} = \frac{330\,000 \times 210\,000}{174\,000} = 398\,000 \text{ t } (CaCO_3)$$

Calcar ce se va arde în cuptorul de var.

### 2. Fabricarea carbidului ($CaC_2$)

Fabricarea carbidului decurge conform reacției:

$$CaO + 3\,C \rightarrow CaC_2 + CO,$$

de unde reiese că pentru o tonă de carbid, cu concentrația 100%, teoretic ar trebui stoichiometric: 878 kg CaO și 565 kg cărbune.

Practic, se fabrică carbid de calitatea 260 și 300 l $C_2H_2$/l kg $CaC_2$. In cazul în care calitatea carbidului este de 300 l $C_2H_2$/1kg $CaC_2$ consumul de Ca O,(97%) este de circa 880 kg/t$CaC_2$.

Acest consum se majorează cu 6,5%, reprezentînd pierderile la fabricare-sortare etc.

$880 \times 1{,}065 = 945$ kg/t carbid.

Din cantitatea de var stabilită pentru fabricarea sodei rezultă o cantitate de carbid de:

210 000 t: 0,945 t = 220 000 t de calitatea 300 l/1 kg.

Capacitatea care ar putea fi obținută cu două cuptoare electrice cu arc cu o putere de 70 000 KVA, respectiv 50—56 MW, avînd un consum de circa 2 950 kWh/t carbid cu 300 l.

Cuptorul fiind complet închis, se poate capta integral CO rezultat din reacție, circa 350 N m³/t carbid, cu un conținut de 80—90% CO.

Producția orară la un astfel de cuptor este de:

$$\frac{50\text{—}56\,000}{2\,950} = 18{,}0 \text{ t/h.}$$

Cum aceste cuptoare lucrează ca receptoare-tampon, se admite o durată zilnică medie anuală de 18 1/2 ore de funcționare, la sarcina maximă de 50—55 MW.

Fond de timp = 330 zile/an.

Capacitatea de producție a unui cuptor:

$330 \times 18 \times 18{,}5 = 110\,000$ t/an.

Respectiv, cu două cuptoare: 220 000 t/an.

Paralel se va obține și o cantitate de gaze de $220\,000 \times 350$ m³ = 77 000 000 N m³/an, care trecută la conversie, cu vapori de apă va da un amestec, conform reacției:

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$$

respectiv din 77 000 000 m³ CO vor rezulta:

— $CO_2 = 77\,000\,000 \times 0{,}90 = 69\,500\,000$ m³ sau $69\,000\,000 \times 1{,}97 = 137\,000$ t/an.

— $H_2 = 69\,000\,000 + 0{,}10 \times 77\,000\,000 =$
$= 76\,700\,000$ m³.

### 3. Fabricarea amoniacului sintetic

Amoniacul sintetic se obține după reacția:

$$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$$

În cazul utilizării celor 76 700 000 $m^3$ de $H_2$, rezultat conform celor arătate la punctul B, la fabricarea amoniacului vor rezulta:

$$\frac{77\,000\,000 \times \frac{34}{22{,}4} \times 0{,}97}{3} \approx 38\,000 \text{ t/an } NH_3,$$

capacitatea care poate fi realizată cu o singură coloană de sinteză.

Teoretic, pentru fabricarea acestei cantități de amoniac, nu trebuie să se consume alte materii prime decît CO, care vine de la fabricarea carbidului, și $N_2$, care se va obține prin lichefierea și rectificarea aerului.

Altminteri, consumul de materii prime, în cazul cînd s-ar consuma gaz metan, ar fi de circa 1 100 $m^3$/t sau $38\,000 \times 1\,100 = 41\,800\,000$ $m^3$ economisiți.

## 4. Obținerea acetilenei din carbid

Se obține conform reacției:

$$CaC_2 + 2H_2O \rightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2.$$

Din cantitatea de carbid fabricat după cum s-a arătat la punctul B (circa 220 000 t/an) se vor obține:

$$-220\,000 \text{ t} \times 0{,}86 \times \frac{26}{64{,}1} = 76\,5000 \text{ t } C_2H_2/\text{an}$$

și:

$$220\,000 \text{ t} \times 1{,}113 = 248\,500 \text{ t } Ca(OH)_2$$

având un conținut în $CaO = 248\,500\ (1-0{,}240) \approx$ $\approx 190\,000$ t.

După cum s-a mai arătat, întreaga cantitate de $Ca(OH)_2$, 248 500 t, este trecută la fabricarea sodei, iar acetilena, 76 500 t/an, se trece la fabricarea unor produse organice.

Necesarul de CaO — pentru reacțiile cerute de sodă — fiind de circa 174 000 t/an rămîne și o rezervă.

Din cele arătate rezultă:

— Fabricarea sodei și a carbidului se poate satisface integral cu cantitatea de 210 000 t var, din care, în mod obișnuit, se fabrică doar cele 300 000 t/an sodă, ca urmare a utilizării lui rațională la două procese de fabricare diferite.

— Suprimarea investiției, ce reprezintă șase cuptoare pentru arderea calcarului corespunzător la 210 000 t var.

— Suprimarea unora din utilajele de la prepararea laptelui de var (tamburul pentru stingerea varului) din instalația de sodă.

— Prin utilizarea gazelor de CO de la reacția carbidului se economisesc circa 42 mil. $m^3$ gaz metan, cît ar fi necesar pentru a se fabrica circa 38 000 t amoniac.

— Fabrica de amoniac va fi simplificată, prin suprimarea instalației de cracare a metanului.

— Prevăzîndu-se două agregate puternice pentru fabricarea carbidului, cu indici de consum mult ameliorați, și care asigură funcționarea ca receptoare-tampon în sistemul național se obțin economii însemnate la materiile prime și în special la energia electrică (beneficiind și de prețul redus la energia electrică asigurat de regimul preferențial).

De la conversia CO se obține o cantitate de circa 137 000 t $CO_2$, ce se va putea utiliza la fabricarea ureei etc.

— La fabricarea de carbid, se vor suprima: hala de răcire, măcinare-sortare, ambalare, simplificări ce vor aduce reduceri de investiții.

Toate aceste elemente justifică o examinare a condițiilor de dezvoltare a produselor organice pe bază de acetilenă.

Ca perspectivă pentru țara noastră, fluxul descris în această expunere, ar putea fi aplicat la Uzinele de produse sodice-Govora care întrunește condițiile necesare pentru crearea unui asemenea complex industrial.

## 5. Efecte economice

1. *Pentru fabricarea carbidului*

*a.* Considerînd că varul necesar fabricării carbidului este preluat de soda calcinată sub formă de hidroxid, costul varului este suportat integral de sodă, ceea ce va atrage o economie de materii prime la carbid de:

$$210\,000 \text{ t} \times 200 \text{ lei/t} = 42\,000\,000 \text{ lei.}$$

*b.* Prin recuperarea CO de la cuptorul de carbid și trecut la sinteza amoniacului, se economisește cantitatea echivalentă de $CH_4$ și anume:

$$42\,000\,000 \text{ } m^3 \text{ } CH_4 \times 0{,}06 \approx 2\,500\,000 \text{ lei.}$$

*c.* Manopera directă se reduce cu circa 120 de oameni, respectiv se va economisi:

$$120 \times 1\,400 \times 12 \approx 2\,000\,000 \text{ lei.}$$

*d.* Cheltuieli generale se vor reduce corespunzător:

$$2\,000\,000 \times 150\% = 3\,000\,000 \text{ lei.}$$

*f.* Se vor reduce amortizările, investiția fiind mai mică respectiv cu $105\,000\,000 \times 10\% = 10\,500\,000$ lei.

Total economii A = 60 000 000 lei.

2. *Pentru fabricarea sodei*

*a.* Amortizări la $15\,000\,000 \times 10\% = 1\,500\,000$ lei.

*b.* Manopera directă ce se reduce de la stins varul etc.

$$50 \times 1\,300 \times 12 = 780\,000 \text{ lei.}$$

*c.* Cheltuieli generale:

$$150\% \times 780\,000 = 1\,170\,000 \text{ lei}$$

Total 3 450 000

3. *Pentru fabricarea amoniacului*

*a.* Amortizări 10 % × 20 000 000 = 2 000 000 lei.
*b.* Manopera 25 × 1 500 × 12 = 450 000 lei.
*c.* Cheltuieli generale 330 000 × 150 % = 500 000 lei

Total cheltuieli = 2 950 000 lei.

4. Recuperarea $CO_2$ de la instalaţia de spălare a gazelor de la sinteza amoniacului pentru scopuri industriale:

69 000 000 m³ × 0,0815 lei/m³ ≅ 5 600 000 lei.

În acest fel se realizează, pe lîngă economia de investiţii, şi o economie anuală de costuri, care ar reduce preţul de cost actual al carbidului standard cu circa 18%.

Preţul acetilenei obţinute din carbid poate ajunge cu circa 8% sub preţul de cost al acetilenei obţinute din gaz metan.

După cum se deduce din datele menţionate, soluţia de integrare propusă prezintă multiple avantaje economice.

**Bibliografie**


Winnacker Küchler. Tehnologie chimică anorganică. Ed. tehnică II, 1962, p. 295–316.
* * * Journal du four électrique, nr. 8, aug. 1962.


# RECENZII

M. SITTING: **„CATALYSTS AND CATALYTIC PROCESSES" (Catalizatori şi procese catalitice)**, Ed. „Noyes Development, Corp.", New Jersey, S.U.A., 1967, 304 p.

Progresele spectaculoase făcute de catalizatori în industria chimică au determinat asidue cercetări în acest domeniu. Îmbunătăţirea continuă a randamentelor în procesele catalitice, mărirea selectivităţii catalizatorilor, obţinerea unor catalizatori cu o cît mai lungă durată de funcţionare, la preţuri cît mai reduse şi mai puţin sensibili la otrăvuri sînt numai unele aspecte ale direcţiilor de cercetare în acest domeniu. Mai mult, însăşi aparatura folosită pentru procesele catalitice a cunoscut continue perfecţionări, pentru a se putea realiza în instalaţiile industriale performanţe îmbunătăţite. De aceea, literatura care se referă la aspectele catalizei şi proceselor catalitice este din ce în ce mai bogată şi impune o documentare „la zi" a celor interesaţi.

Cartea se adresează proiectanţilor, cercetătorilor şi inginerilor chimişti preocupaţi de catalizatori şi procese catalitice. Scopul principal al cărţii este de a comasa într-o singură lucrare literatura foarte recentă consacrată acestor subiecte, insistînd asupra aspectelor industriale. De aceea, s-au extras materialele cunoscute referitoare la catalizatorii folosiţi în instalaţii şi, de asemenea, cele în legătură cu construcţia reactoarelor catalitice. Numeroase indicaţii privind schemele tehnologice ale proceselor catalitice întregesc obiectivele abordate de autori. Ca urmare cei interesaţi în aprofundarea ştiinţifică a proceselor catalitice nu vor găsi material care să prezinte interes suficient, în schimb cei preocupaţi de aplicarea noilor realizări în domeniul catalizei vor găsi satisfacţia completă parcurgînd această lucrare.

Este incontestabil că într-o monografie, ca cea de faţă, nu puteau fi cuprinse toate sectoarele care folosesc procese catalitice, de aceea, autorii s-au ocupat numai de următoarele procese: conversia hidrocarburilor, polimerizarea hidrocarburilor şi oxidarea hidrocarburilor. La fiecare proces catalitic se subliniază condiţiile de desfăşurare optimă a procesului, factorii care îl influenţează, performanţele realizate şi cele mai noi aparaturi folosite în acest scop. Un accent deosebit s-a pus pe expunerea noutăţilor privitoare la aplicarea catalizei în procese petrochimice, şi anume cracarea şi hidrocracarea catalitică, reformarea şi izomerizarea, alchilarea şi dehidrogenarea hidrocarburilor, dimerizarea, polimerizarea olefinelor, procese de oxosinteză, de oxiclorurare etc.

Lucrarea poate fi considerată ca o bună contribuţie la o documentare recentă asupra realizărilor din domeniul catalizei în unele sectoare ale industriei chimice.

△ △ △

# APLICAȚIILE NEANALITICE ALE CROMATOGRAFIEI DE GAZE. II

*1.5 Izoterme și izostere de adsorbție. Călduri de adsorbție*

Folosirea cromatografiei de gaze în studiul adsorbției gazelor și a vaporilor pe suprafața corpurilor solide este discutată pe larg în recenta monografie a lui Kiselev și Iașin [58] și de aceea lucrarea de față se va mărgini la o prezentare sumară a domeniului. Metodele cromatografice utilizate în studiul adsorbției pe suprafața solidelor sînt bazate pe teoria procesului de eluție, în condițiile izotermei neliniare de adsorbție, teorie elaborată de către Wilson [59] și de Vault [60] și dezvoltată ulterior de alți autori.

Metoda calculării izotermelor de adsorbție din forma curbelor de eluție a fost elaborată de către Glueckauf [61]. Ea se bazează pe faptul că volumul de reținere specific, pentru o anumită cantitate de probă introdusă în coloană, este egal ca valoare cu derivata izotermei de adsorbție în punctul de concentrație $c_i^m$ corespunzător:

$$(V_g)_i = \frac{\mathrm{d}c_i^s}{\mathrm{d}c_i^m} = \mathrm{f}'(c_i^m)\cdot \tag{29}$$

Ținînd seama de proporționalitatea între concentrația $c_i^m$ (în g/cm³ fază imobilă) și înălțimea vîrfului cromatografic $h$:

$$c_i^m = kh, \tag{30}$$

concentrația componentului în faza staționară (în g/g adsorbant) este dată de relația:

$$c_i^s = k\int_0^\infty (V_g)_i \cdot \mathrm{d}h. \tag{31}$$

Calcularea integralei din membrul drept al relației (31) se realizează pe cale grafică determinînd volumele de reținere specifice $(V_g)_i$ și înălțimile $h_{\max}$ corespunzătoare diferitelor cantități de probă introduse în coloană ($h_{\max}$ reprezintă înălțimea maximului vîrfului cromatografic). Constanta de proporționalitate $k$ se determină în funcție de cantitatea de probă introdusă în coloană, $g$ și de suprafața vîrfului cromatografic $S_{vîrf}$, cu ajutorul relației:

$$g = F\int_0^\infty c_i^m \cdot \mathrm{d}t = \frac{F\cdot k}{w}\int_0^\infty h\cdot \mathrm{d}z = \frac{Fk}{w} S_{vîrf} \tag{32}$$

și deci:

$$k = \frac{g\cdot w}{F\cdot S_{vîrf}} \tag{33}$$

în care:

$F$ este debitul gazului purtător la presiunea și temperatura coloanei;

$z$ — distanța pe cromatogramă măsurată de la poziția vîrfului unui component total neadsorbit;

$w$ — viteza de derulare a hîrtiei înregistratorului.

Mărimea $k$ trebuie determinată pentru fiecare cantitate de probă introdusă, pentru a se ține seamă de eventualele neliniarități în răspunsul detectorului. Cunoscînd mărimea $k$, cu ajutorul relației (30) se poate calcula concentrația componentului în faza mobilă. Din concentrația $c_i^m$ se poate evalua presiunea parțială a componentului în faza mobilă, necesară în scopul determinării izosterelor de adsorbție:

$$p_i = \frac{c_i^m}{M_i} RT, \tag{34}$$

unde $M_i$ este greutatea moleculară a componentului.

O alternativă de calcul mai simplă, în care integrarea grafică se efectuează direct pe cromatogramă a fost propusă de către Huber și Keulemans [62]. Concentrația componentului în faza staționară se calculează cu ajutorul formulei:

$$c_i^s = \frac{S_{ads}\cdot g}{S_{vîrf}\cdot G}, \tag{35}$$

unde:

$G$ este cantitatea de adsorbant introdusă în coloană;

$S_{ads}$ — suprafața calculată pe cromatogramă în modul arătat în figura 3.

Concentrația componentului în faza mobilă se calculează după cum s-a mai arătat.

Metoda propusă de Glueckauf poate fi utilizată și pentru determinarea izotermelor de adsorbție prin tehnica frontală. Varianta de calcul care se aplică în acest caz este expusă detaliat în lucrarea lui Schay [63] și va mai fi reprodusă în lucrarea de față.

O variantă mai simplă a metodei lui Glueckauf, elaborată de către Cremer și Huber [64], permite determinarea izotermei de adsorbție dintr-o singură cromatogramă. În această variantă, pentru integrarea grafică a expresiei din membrul drept al relației (31), se utilizează valorile volumelor de reținere specifice și înălțimilor corespunzătoare diferitelor puncte din frontul sau coada vîrfului cromatografic (fig. 4). Kipping și Winter [65] au arătat că această metodă nu duce întotdeauna la rezultate cantitative corecte, dar că ea poate fi folosită în studii calitative. Incorectitudinea acestei variante provine din faptul că relațiile de calcul utilizate sînt corecte numai în condiții de echilibru și, după cum s-a arătat anterior, pentru determinarea mărimilor de echilibru trebuie utilizate numai mărimile de reținere caracteristice maximului vîrfului cromatografic.

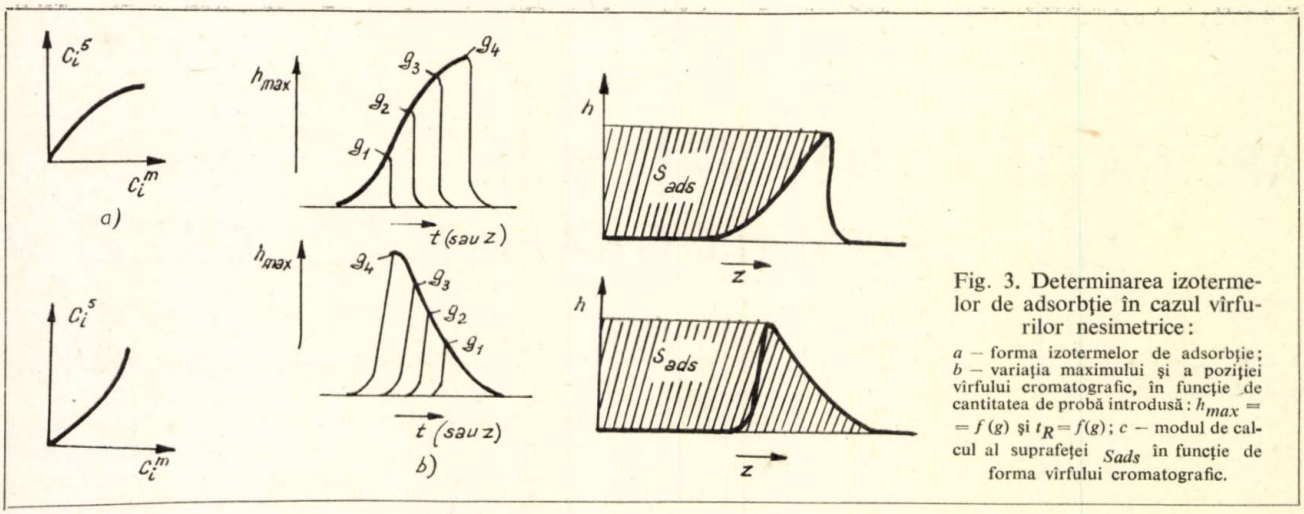



Fig. 3. Determinarea izotermelor de adsorbție în cazul vîrfurilor nesimetrice:

*a* — forma izotermelor de adsorbție; *b* — variația maximului și a poziției vîrfului cromatografic, în funcție de cantitatea de probă introdusă: $h_{max} = f(g)$ și $t_R = f(g)$; *c* — modul de calcul al suprafeței $S_{ads}$ în funcție de forma vîrfului cromatografic.

Metodele descrise au fost utilizate într-un număr mare de lucrări pentru determinarea experimentală a izotermelor și izosterelor de adsorbție [5]. În majoritatea cazurilor, izotermele astfel determinate concordă bine cu cele evaluate prin metode statice. Dintre cercetările recente, se menționează studiul lui K u g e și Y o s h i k a w a [66] privind izotermele de adsorbție cu punct de inflexiune.

Perspective deosebit de interesante în studiul proceselor de adsorbție oferă metoda cromatografiei perturbate cu puls de trasor radioactiv, descrisă anterior. Ea permite determinarea izotermelor de adsorbție la presiuni ridicate în sisteme multicomponente. Prin această metodă se pot determina numărul de moli din fiecare component adsorbit pe suprafața, $n_i^s$:

$$n_i^s = \frac{p}{ZRT} y_i (V_N)_i^*, \qquad (36)$$

cît și constantele termodinamice de echilibru (în condițiile de presiune, temperatură și compoziție ale sistemului):

$$k_i = \frac{y_i}{x_i} = \sum_j \frac{(V_N)_j^*}{(V_N)_i^*} y_j$$

fracțiile molare și, implicit, concentrațiile și presiunile parțiale ale componentelor în faza mobilă fiind cunoscute. Păstrînd constantă compoziția fazei mobile și măsurînd numărul de moli adsorbiți din fiecare component la diferite presiuni ale gazului purtător,

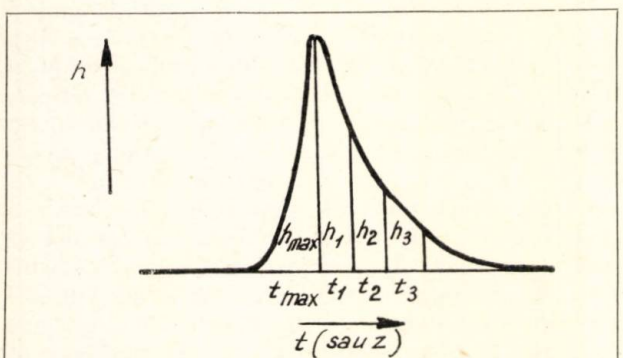



Fig. 4. Determinarea izotermei de adsorbție prin studiul unui singur vîrf cromatografic.

se pot determina izotermele de adsorbție ale componenților la diferite compoziții ale fazei gaz. Păstrînd presiunea constantă și variind compoziția fazei mobile, se poate determina variația constantei termodinamice de echilibru a fiecărui component, în funcție de compoziția fazei mobile la diferite presiuni. Studii de acest fel au fost efectuate de către K o b a y a s h i și colaboratorii [67, 68], P e t e r s o n, H e l f f r i c h și C a r r [69]. Importanța lor constă în aceea că permit scoaterea în evidență a influenței reciproce a componenților în procesul de adsorbție.

Măsurarea căldurii de adsorbție prin metoda cromatografică presupune, în general, determinarea prealabilă a izosterelor de adsorbție:

$$(p_i)_{c_i^s} = \varphi(T).$$

Izosterele de adsorbție se determină cu ușurință din izotermele de adsorbție trasate la diferite temperaturi $(c_i^s)_T = f(p_i)$, presiunile parțiale calculîndu-se din concentrațiile componentului în faza mobilă în modul indicat anterior. Cunoscînd forma izosterelor de adsorbție, căldurile de adsorbție se determină cu ajutorul relației:

$$Q_a = -R \frac{\mathrm{d}(\ln p_i)}{\mathrm{d}(1/T)} = -4{,}575 \frac{\mathrm{d}(\log p_i)}{\mathrm{d}(1/T)}, \text{ cal/mol} \quad (37)$$

Relația (37) arată că reprezentînd log $p_i$ în funcție de $1/T$, căldurile de adsorbție corespunzătoare diferitelor concentrații $c_i^s$ pot fi măsurate din pantele dreptelor respective. Deoarece căldurile de adsorbție variază în funcție de gradul de acoperire al suprafeței, dreptele $\log p_i = f(1/T)$, trasate pentru diferite concentrații $c_i^s$, vor avea, în general, pante diferite.

Calcularea căldurii de adsorbție din variația volumului de reținere cu temperatura este permisă numai în cazul în care se studiază porțiunile liniare ale izotermelor de adsorbție (vîrfuri cromatografice simetrice). În acest caz, căldurile de adsorbție pot fi determinate printr-o metodă analogă aceleia utilizate la determinarea căldurii de vaporizare din soluție. făcînd uz de relația:

$$Q_a = R \frac{\mathrm{d} \ln \left(\frac{V_N}{T}\right)}{\mathrm{d}\left(\frac{1}{T}\right)} = 4{,}575 \frac{\mathrm{d} \log \left(\frac{V_N}{T}\right)}{\mathrm{d}\left(\frac{1}{T}\right)}, \text{ cal/mol} \quad (38)$$

Reprezentînd $\log (V_N/T)$ în funcție $1/T$, panta dreptei astfel obținută furnizează valoarea căldurii de adsorbție. Deoarece în domeniul izotermelor liniare de adsorbție căldura de adsorbție nu variază practic cu gradul de acoperire al suprafeței, mărimea $Q_a$ se determină din panta unei singure drepte:

$$\log (V_N/T) = f(1/T).$$

Datorită faptului că evaluarea căldurii de adsorbție prin metoda cromatografică presupune, în general, determinarea izotermelor, respectiv izosterelor de adsorbție, măsurările de acest fel au fost efectuate de către cercetători care s-au ocupat și de studiul echilibrelor gaz-solid. Valorile căldurii de adsorbție determinate pe această cale concordă bine cu cele estimate calorimetric. Se menționează că metoda gaz-cromatografică prezintă avantaje față de metodele statice, în special în domeniul temperaturii ridicate. În plus, ea permite studiul termodinamic al echilibrelor de adsorbție chiar în condițiile în care are loc o reacție chimică pe suprafață (reacții în regim cromatografic). Aceste avantaje fac ca metoda cromatografică să fie utilizată intens la studiul adsorbției gazelor și vaporilor pe diverși adsorbanți și catalizatori (detalii suplimentare pot fi găsite în [1,5,58]).

O aplicație interesantă a cromatografiei gaz-solid o constituie studiul potențialelor de interacțiune între moleculele adsorbite și suprafața adsorbantului. Metoda, propusă în 1959 de către Hanlan și Freeman [70], se bazează pe corelarea volumului de reținere cu volumul aparent al adsorbitului în prezența adsorbantului. Utilizînd ecuația de stare dedusă de Steel și Halsey pentru adsorbția fizică la temperaturi înalte, Hanlan și Freeman determină potențialul de interacțiune din studiul variației volumului de reținere cu temperatura. Studii asemănătoare au fost efectuate ulterior de către Harper [71] și Hansen, Murphy și Mc Gee [72].

Se amintește, de asemenea, aplicarea metodei gaz-cromatografice în studiul efectelor izotopice la adsorbție. În acest sens, se menționează lucrările lui Bruner, Cartoni și Liberti [73, 74] și în special cele ale lui Van Hook [75, 76].

### 1.6. *Suprafețe specifice*

Metoda gaz-cromatografică utilizată curent la măsurarea suprafețelor specifice este „metoda desorbției termice", propusă în anul 1958 de către Nelsen și Eggertsen [77]. Ea se bazează pe adsorbția $N_2$ de către adsorbantul studiat dintr-un amestec de He sau $H_2$ și $N_2$, la temperatura azotului lichid, urmată de desorbție termică. Volumele de $N_2$ adsorbite la diferite presiuni parțiale ale $N_2$ sînt măsurate determinînd suprafețele vîrfurilor de desorbție respective, calibrate în prealabil. Valorile astfel obținute sînt utilizate pentru calcularea volumului de acoperire a stratului monomolecular, în baza ecuației B.E.T. Cunoscînd suprafața acoperită de unitatea de volum de $N_2$ adsorbit monomolecular ($S_0 = 4{,}38$ m$^2$/cm$^3$) și greutatea probei de adsorbant $G$, calculul suprafeței specifice se efectuează cu ușurință.

La determinarea experimentală a suprafețelor specifice prin metoda desorbției termice se folosesc, de obicei, aparate speciale denumite sorbtometre

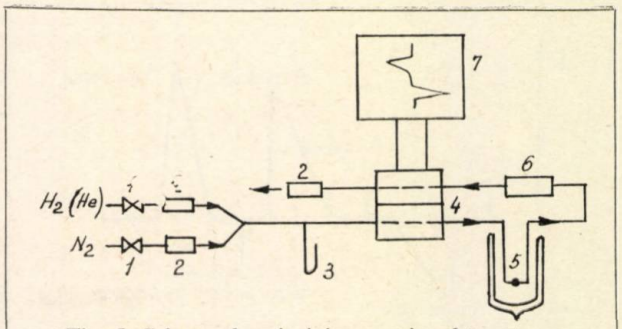



Fig. 5. Schema de principiu a unui sorbtometru:
*1* — regulatoare de presiune; *2* — flaumetre; *3* — manometru; *4* — detector (catoremetru); *5* — probă; *6* — dispozitiv de introducere a probelor de gaz; *7* — înregistrator.

(fig. 5), dar orice aparat cromatografic poate fi adaptat în acest scop.

Metoda de calcul se bazează pe utilizarea izotermei BET, scrisă sub forma:

$$\frac{\pi}{V_a(1-\pi)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C-1)}{V_m \cdot C}\pi, \qquad (39)$$

unde:

$V_a$ este volumul de $N_2$ adsorbit;

$V_m$ — volumul de $N_2$ corespunzător acoperirii stratului monomolecular;

$C$ — o constantă;

$\pi = p_{N2}/p^0_{N2}$ — raportul între presiunea parțială a $N_2$ și presiunea de saturație la temperatura azotului lichid.

Relația (39) arată că, reprezentînd $\pi/V_a(1-\pi)$ în funcție de $\pi$, se obține o dreaptă din a cărei pantă și ordonata la origine se poate calcula volumul $V_m$. În acest scop se utilizează relația:

$$V_m = \frac{1}{\text{pantă} + \text{ord. origine}} \qquad (40)$$

Presiunea parțială a $N_2$ în amestec se calculează cu ajutorul relației:

$$p_{N2} = p\,\frac{F_{N2}}{F_{\text{amestec}}}, \qquad (41)$$

unde $F_{N2}$ și $F_{\text{amestec}}$ reprezintă debitul de $N_2$ și respectiv debitul amestecului, iar $p$-presiunea din sistem. Volumul $V_a$ se determină din suprafața vîrfului de desorbție (fig. 6) prin calibrarea acestuia cu volume cunoscute de $N_2$ (în acest scop se utilizează un dispozitiv obișnuit pentru introducerea probelor de gaz). Valorile volumelor $V_a$, determinate la diferite presiuni parțiale $p_{N2}$ (diferite compoziții ale amestecului), sînt folosite la trasarea dreptei $\pi/V_a(1-\pi) = f(\pi)$ și la calcularea volumului $V_m$. Suprafața specifică se determină apoi cu relația:

$$S_{\text{spec}} = V_m S_0/G \qquad (42)$$

Metoda expusă a fost folosită de numeroși autori, în scopul determinării suprafețelor specifice ale adsorbanților, catalizatorilor și diverselor pulberi. Ea permite măsurarea unor suprafețe specifice, cuprinse între 0,005 m$^2$/g și cîteva sute m$^2$/g, valorile obținute concordînd foarte bine cu cele evaluate prin metode statice (tabela 7). În plus, metoda desorbției termice

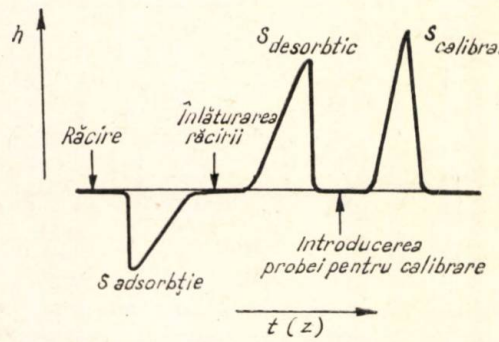



Fig. 6. Forma diagramei utilizată pentru determinarea suprafeței specifice prin metoda desorbției termice.

poate fi utilizată și pentru studiul echilibrelor de adsorbție. Avantajele mari ale metodei cromatografice, în comparație cu metodele statice, au determinat diferite firme comerciale să construiască sorbtometre de acest tip. Descrierea detaliată a unui sorbtometru construit în țară este expusă în lucrarea [78].

**Tabela 7** *

COMPARAȚIE ÎNTRE VALORILE SUPRAFEȚELOR SPECIFICE DETERMINATE PRIN METODA DESORBȚIEI TERMICE (MDT) ȘI METODA B.E.T. ($m^2/g$)

| Materialul | $S_{spec.}$ | |
|---|---|---|
| | M.D.T. | B.E.T. |
| Cărămidă refractară | 3,4 | 3,1 |
| Negru de fum peletizat | 25,7 | 24 |
| Alumină | 231 | 237 |
| Catalizator de cracare alumosilicic (proaspăt) | 455 | 438 |
| Catalizator de cracare alumosilicic (uzat) | 101 | 103 |
| Oxid de titan | 7,1 | 7,1 |

* După [4].

O altă metodă cromatografică pentru determinarea suprafețelor specifice a fost propusă de către Cremer și Rozelius [79] și aplicată de Cremer

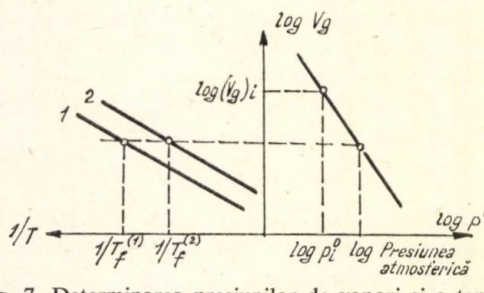



Fig. 7. Determinarea presiunilor de vapori și a temperaturilor de fierbere pentru compușii unei serii omoloage utilizînd dependențele log $V_g$ = f (log $p°$) și log $V_g = (1/T)$.

[80] și Cremer și Huber [64] la studiul și caracterizarea catalizatorilor. O variantă a acestei metode, propusă de către Wolf și Bayer [81], a fost utilizată de către Koberstein [82] și Leuteritz [83] tot pentru studiul catalizatorilor. Metodele menționate nu permit determinări absolute de suprafețe specifice și de aceea valoarea lor constă în posibilitatea realizării rapide a unor studii comparative. Metoda de calcul este expusă detaliat în referatul de ansamblu [1] și nu va fi reprodusă în lucrarea de față.

### 1.7. *Presiuni de vapori și temperaturi de fierbere*

Metoda determinării presiunii de vapori prin metoda cromatografică a fost propusă de către Hoare și Purnell [84]. Ei au dedus o relație care corelează volumul de reținere specific cu presiunea de vapori a componentului:

$$\log(V_g)_i = -\frac{(\Delta H_i^v)_{sol}}{(\Delta H_i^v)} \log p_i^0 + \log \frac{R\,(273°K)}{\gamma_i \cdot M_i} + C^* \left[ \frac{(\Delta H_i^v)_{sol}}{(\Delta H_i^v)} - 1 \right], \quad (43)$$

unde $C^*$ este o constantă, iar celelalte mărimi au semnificații cunoscute. Relația (43) arată că determinarea presiunilor de vapori prin metoda cromatografică este realizabilă numai în anumite cazuri. Cazul practic important corespunde componentelor seriilor omologe, pentru care valorile raportului $(\Delta H_i^v)_{sol}/\Delta H_i^v$ și ale coeficienților de activitate $\gamma_i$ nu variază în cadrul seriei. Reprezentînd log $(V_g)_i$ în funcție de log $p_i^0$, se obțin drepte, fiecare corespunzînd unei anumite serii omologe. Trasarea dreptelor se realizează măsurînd volumele de reținere specifice ale cîtorva componenți cu presiuni de vapori cunoscute. Determinarea presiunilor de vapori se efectuează pe baza diagramei menționate, măsurînd experimental volumele de reținere specifice (fig. 7).

Metoda menționată permite și determinarea temperaturilor de fierbere $(T_f)_i$ ale componenților. În acest scop, se folosește diagrama log $(V_g)_i = f(\log p_i^0)$ împreună cu diagrama log $(V_g)_i = f(1/T)$ (în aceasta din urmă fiecărui component al seriei omologe îi corespunde cîte o dreaptă, dreptele fiind paralele între ele). Modul de determinare rezultă clar din figura 7.

Studiul corelării mărimilor de reținere cu presiunea de vapori a componenților și determinări experimentale de presiuni de vapori și puncte de fierbere prin metoda cromatografică au fost efectuate de mai mulți autori [85—91]. Rezultate importante s-au obținut mai ales în studiul componenților din fracțiuni petroliere [90].

### 1.8. *Studiul gaz-cromatografic al echilibrelor de complexare*

Utilizarea agenților complexanți în scopul măririi selectivității fazelor staționare în diverse separări cromatografice a format obiectul unui număr relativ mare de lucrări din literatura de specialitate [92]. Cercetări privind aplicarea metodei cromatografice la studiul echilibrelor de complexare sînt însă mult

mai puține. Posibilitățile principiale ale metodei sînt analizate de către Purnell în lucrarea sa de ansamblu consacrată domeniului [93]. El clasifică în patru categorii tipurile de complecși ce se pot forma în coloana cromatografică:

*a)* complecșii formați de component cu un aditiv introdus în faza staționară;

*b)* complecșii formați de component cu faza staționară;

*c)* complecșii formați între moleculele componentului;

*d)* complecșii formați între aditiv și faza staționară.

Relațiile de calcul ale constantelor de stabilitate pentru fiecare categorie de complecși sînt deduse în lucrarea amintită, dar aceste relații pot fi valorificate fără dificultate numai în anumite cazuri simple. Un astfel de caz, care va fi examinat mai detaliat, îl constituie complecșii 1:1 între component și aditivul introdus în faza staționară. În cazurile cele mai complicate, metoda gaz-cromatografică a fost utilizată mai ales pentru studii calitative și pentru obținerea de rezultate comparative. Încercările recente teoretice și experimentale, efectuate în scopul studierii cantitative a echilibrelor de complexare mai complicate, dovedesc posibilitățile mari ale metodei. Ne referim, în special, la lucrarea lui Barrere și Deans [94] privind aplicarea tehnicii cromatografiei perturbate cu impuls de trasor radioactiv în acest domeniu.

Studiul cantitativ al echilibrelor de complexare între componentul introdus în coloana $X$ și un aditiv introdus în faza staționară $A$ a fost efectuat numai pentru complecși 1:1, de tipul $XA$. Astfel au fost măsurate constantele stoichiometrice de formare a complecșilor $\pi$ de tip $Ag^+$ — olefine [95—100], a complecșilor cu transfer de sarcină a unor hidrocarburi aromatice cu anhidrida di-*n*-propiltetracloroftalică [101] și a complecșilor prin legături de hidrogen între unii alcooli și 1 dodecanol sau lauronitril [102]. Dacă se consideră echilibrele de repartiție și complexare din coloana cromatografică:

$$X(g) \overset{K_x^0}{\rightleftarrows} X(l)$$

$$X(l) + A(l) \overset{K_s}{\rightleftarrows} XA(l),$$

unde $K_x^0$ este constanta practică de repartiție gaz-lichid în absența complexantului, $K_x^0 = c_x^l/c_x^g$, iar $K_s$ — constanta stoichiometrică de formare a complexului:

$$K_s = \frac{c_{AX}}{c_X^l \cdot c_A}, \qquad (44)$$

constanta practică de repartiție în prezența complexantului va fi dată de relația:

$$K_x = \frac{c_x^l + c_{AX}}{c_x^g} = K_x^0(1 + K_s c_A). \qquad (45)$$

Măsurînd constanta de distribuție la diverse concentrații de complexant, $c_A$, și reprezentînd $K_x = f(c_A)$, se obține o dreaptă din a cărei ordonată la origine se obține $K_x^0$, iar din pantă produsul $K_s K_x^0$ (fig. 8).

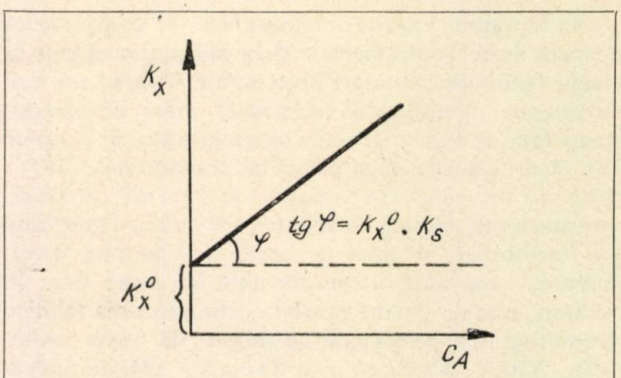



Fig. 8. Determinarea constantelor de stabilitate ale complecșilor moleculari prin metoda cromatografică.

Alternativ, se poate calcula direct $K_s$, determinînd constantele de repartiție atît în absența complexantului, cît și în prezența unei concentrații cunoscute de complexant, utilizînd relația (45) în forma:

$$K_s = (K_x - K_x^0)/K_x^0 c_A. \qquad (46)$$

Metoda gaz-cromatografică permite determinarea constantelor stoichiometrice de formare, constantele termodinamice putînd fi uneori mult diferite de acestea (tabela 8). Astfel, în cazul complecșilor $\pi$ $Ag^+$-olefine, în expresia constantei termodinamice de formare:

$$K_c = K_s \frac{\gamma_{complex}}{\gamma_{Ag^+} \cdot \gamma_{olefină}} = K_s' \frac{\gamma_{complex}}{\gamma_{Ag^+}} \qquad (47)$$

intră coeficientul de activitate $\gamma_{olefină}$, care variază mult cu tăria ionică a soluției. Pentru a se ține seamă de acest fapt, Gil Av și Herling [96] au determinat constanta $K_x^0$ introducînd în faza staționară o sare inertă ($NaNO_3$), astfel încît să se obțină o tărie ionică identică cu aceea a soluției de $AgNO_3$ de concentrație $c_A$. Ei determină astfel o constantă stoichiometrică corectată $K_s' = K_s/\gamma_{olefină}$, proporțională cu constanta termodinamică de formare. Proporționalitatea decurge din presupunerea, corectă într-o primă aproximație, că factorul $(\gamma_{complex}/\gamma_{Ag^+})$ este constant pentru o tărie ionică constantă și se modifică relativ puțin, în funcție de natura olefinei utilizate. Datele obținute pe această cale de Gil Av și Herling concordă bine cu cele obținute prin metode statice.

Deosebit de interesante sînt studiile efectuate de către Cvetanović și colaboratorii [103, 104] privitoare la determinarea constantelor de formare a complecșilor cu transfer de sarcină între iodul molecular depus direct pe suportul solid și olefine. În acest scop el folosește atît mărimile de reținere [103], cît și efectele de lărgire a vîrfului cromatografic [104], obținînd rezultate comparabile. Dintre cercetările recente, se menționează, de asemenea, determinarea efectelor secundare la complexarea $Ag^+$ cu olefine deuterate [98, 99].

Măsurarea constantelor de formare la diferite temperaturi permite calcularea entalpiilor și entropiilor de formare a complecșilor. Determinări de acest fel au fost efectuate de către Cvetanović și colaboratorii [98] pentru complecși $Ag^+$-olefină și de către Cadogan și Purnell [101] pentru complecșii cu transfer de sarcină amintiți anterior.

Investigarea gaz-cromatografică a complecşilor formaţi între component şi faza staţionară a dus la unele rezultate calitative interesante. Astfel, au fost investigate comportarea diferitelor clase de componenţi faţă de faze staţionare complexante, *S*, formate din săruri sau chelaţi ai metalelor tranziţionale [105—108] sau din substanţe capabile de a forma complecşi cu transfer de sarcină cu aceştia [109—111]. După cum s-a menţionat, tehnica de eluţie nu permite determinarea constantelor de formare în acest caz. În schimb, aceasta devine posibilă prin aplicarea tehnicii cromatografiei perturbate cu impuls de trasor radioactiv. Astfel, B a r r e r e şi D e a n s [94] au aplicat această tehnică pentru determinarea constantei de echilibru a reacţiei:

$$CO_2 + {}_2(DEA) \rightleftarrows (DEA)_2 \cdot CO_2,$$

folosind dietanolamina (DEA) drept fază staţionară şi un amestec de $CO_2$ şi He drept gaz purtător. Cu toate că tehnica menţionată şi-a dovedit utilitatea şi în alte aplicaţii neanalitice, extinderea ei este deocamdată limitată de dificultăţile experimentale pe care le implică.

În ceea ce priveşte complecşii formaţi între aditiv şi faza staţionară, singurul studiu existent este, după informaţiile autorului, cel al lui J u v e t [112]. El a cercetat complecşii formaţi între faza staţionară diglicerină şi aditivul $Ba(OH)_2$ prin determinarea variaţiei volumului de reţinere a unui component indiferent, în funcţie de concentraţia aditivului.

## II. Mărimi de neechilibru

Măsurarea mărimilor de neechilibru (mărimi de transport şi constante cinetice) prin metoda cromatografică se bazează pe faptul că lărgirea zonei de concentraţie a componentului la trecerea sa prin coloană este determinată de procesele de difuziune şi cinetice din sistem. Dacă componentul se introduce în coloană sub forma unui impuls dreptunghiular de concentraţie, de lărgime neglijabilă, la ieşirea din coloană zona de concentraţie va avea un profil gaussian. Măsurarea lărgimii vîrfului cromatografic permite evaluarea experimentală a înălţimii talerului teoretic, *H* (fig. 1). Legătura existentă între înălţimea talerului teoretic şi mărimile de neechilibru, formulată cu ajutorul expresiilor teoretice deduse pentru *H*, permite, în anumite cazuri, determinarea acestora din urmă.

Înălţimea talerului teoretic rezultă ca suma contribuţiilor unor procese individuale, reprezentate prin termeni corespunzători în expresia lui *H*:

$$H = A + B/u + C_m \cdot u + C_s \cdot u + C_k \cdot u, \quad (48)$$

unde termenii din membrul drept al relaţiei (48) corespund în ordine: difuziunii turbulente în faza mobilă, difuziunii moleculare în faza mobilă, rezistenţei la transferul de masă în faza mobilă, rezistenţei la transferul de masă în faza staţionară şi proceselor cinetice (adsorbţie-desorbţie, reacţie chimică). În expresiile teoretice ale acestor termeni, previzibile în anumite cazuri, intră atît mărimile de transport şi constantele cinetice, cît şi factorii geometrici caracteristici sistemului [113]. În general, relaţiile de tip (48) nu pot fi valorificate practic în scopul măsurării mărimilor de neechilibru. Aceasta se datorează următoarelor motive:

*a)* expresiile teoretice ale diferiţilor termeni sînt stabilite pe modele care, de multe ori, reprezintă aproximaţii prea simple ale cazului real;

*b)* factorii geometrici ai sistemului sînt uneori dificil de evaluat practic, dacă nu imposibil;

*c)* efecte de perturbaţie independente de procesul de eluţie propriu-zis (distorsiuni ale zonei de concentraţie în sistemul de introducere a probei, la capetele coloanei şi în detector) pot produce lărgiri suplimentare ale vîrfului cromatografic şi prin aceasta pot influenţa corectitudinea măsurărilor.

Determinarea unor anumite mărimi de neechilibru este totuşi posibilă, utilizînd fie sisteme cu geometrie foarte simplă (coloane goale, coloane capilare), fie tehnici cromatografice speciale. În primul caz, expresia lui *H* se simplifică corespunzător prin anularea unor termeni, iar factorii geometrici conţinuţi în expresiile celorlalţi termeni sînt uşor de evaluat. În cel de-al doilea caz se urmăreşte crearea unor condiţii experimentale care să permită separarea contribuţiei unuia dintre procesele individuale, menţionate, la lărgirea vîrfului cromatografic. Ambele metode vor fi ilustrate pentru cazul determinării coeficienţilor de interdifuziune în gaze. Încercările efectuate pentru măsurarea altor mărimi de neechilibru prin metoda gaz-cromatografică nu au dus la rezultate suficient de precise şi de aceea nu vor fi menţionate în această lucrare.

### 2.1. *Coeficienţii de interdifuziune în gaze*

Determinarea coeficienţilor de interdifuziune în gaze între componentul introdus în coloană şi gazul purtător, $D_g$, prin metoda cromatografică, poate fi realizată prin aplicarea următoarelor procedee:

1) tehnica de eluţie în coloane goale;

2) tehnica de eluţie în coloane capilare sau cu umplutură;

3) tehnica eluţiei întrerupte în coloane goale sau cu umplutură;

4) tehnica frontală.

1. Procedeul de determinare a coeficienţilor de interdifuziune prin efectuarea eluţiei în coloane goale a fost introdus de către G i d d i n g s şi S e a g e r [114] şi aplicat ulterior de mai mulţi autori [115—120]. Metoda este deosebit de simplă şi presupune măsurarea lărgirii vîrfului cromatografic al unui component la trecerea sa printr-o capilară goală, de dimensiuni cunoscute. Expresia înălţimii talerului teoretic este în acest caz [121]:

$$H = B/u + C_m u = \frac{2 D_g}{u} + \frac{r^2}{24 D_g} \cdot u, \quad (49)$$

unde *r* este raza capilarului. Determinînd experimental pe *H*, se obţine imediat expresia lui $D_g$:

$$D_g = \frac{u}{4} [H \pm \sqrt{H^2 - r^2/3}] \quad (50)$$

Alegerea rădăcinii pozitive sau negative, pentru a obţine valoarea corectă a mărimii $D_g$, este în funcţie de viteza gazului purtător. Studiind variaţia valorilor $D_g^+$ şi $D_g^-$ cu viteza gazului purtător, se obţine o

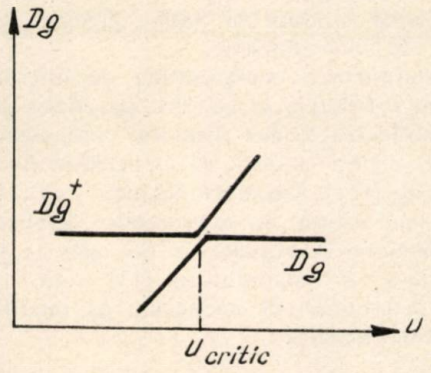



Fig. 9. Determinarea coeficientului de interdifuziune în gaze prin tehnica eluției în coloane goale.

dependență de felul celei reprezentate în figura 9. Pentru $u > u_{cr}$, trebuie luat $D_g = D_g^+$, iar pentru $u < u_{cr}$, $D_g = D^-$ [114c].

Calculul poate fi simplificat dacă se lucrează la viteze mici ale gazului purtător. În acest caz, termenul $C_m \cdot u$ din relația (49) devine neglijabil și $D_g$ se calculează cu relația simplă:

$$D_g = H \cdot u / 4 \qquad (51)$$

Pentru măsurări foarte precise trebuie ținut seama de lărgirea suplimentară a vîrfului, datorită adsorbției componentului pe peretele capilarei (în expresia lui $H$ trebuie introdus termenul suplimentar $C_k \cdot u$). Efectul adsorbției poate fi anulat dacă la gazul purtător se adaugă o cantitate constantă de component, astfel încît toți centrii de adsorbție să fie saturați [119, 120]. Concentrația vaporilor de component este ajustată pînă cînd timpul de reținere a componentului coincide cu acela al unui component total neadsorbit. Concentrația de saturație a centrilor de adsorbție este, de obicei, atît de mică, încît nu influențează valoarea coeficientului de difuziune. Coeficienții de difuziune determinați prin tehnica eluției pe coloane goale concordă foarte bine cu cei determinați prin metode statice (tabela 8).

2. Determinarea coeficienților de interdifuziune prin eluție obișnuită în coloane cu umplutură sau capilare este mult mai laborioasă și duce la rezultate mai puțin precise. Expresia înălțimii talerului teoretic pentru coloane cu umplutură este:

$$H = A + B/u + C_m u + C_s u = 2\zeta d_p + \frac{2\varkappa D_g}{u} + \frac{\nu d_p^2}{D_g} u + \mu R(R-1) \frac{\delta_l^2}{D_l} \cdot u, \qquad (51)$$

iar pentru coloane capilare:

$$H = B/u + C_m u + C_s \cdot u = \frac{2D_g}{u} + \frac{(6R^2 - 16R + 11) r^2}{24 D_g} u + \frac{2R(1-R)\delta_l^2}{3D_l} u, \qquad (52)$$

în care:

$\zeta$, $\varkappa$, $\nu$ și $\mu$ reprezintă factorii geometrici;

$R = t_R/t_a$ — reținerea componentului;

$d_p$ — diametrul particulelor de umplutură;

$\delta_l$ — grosimea stratului de fază staționară;

$D_l$ — coeficientul de difuziune al componentului în faza staționară.

Relațiile (51) și (52) se valorifică în două moduri diferite, și anume:

*a.* Se determină valoarea lui $H$ în regiunea vitezelor foarte mici ale gazului purtător. În acest caz, termenii datorați rezistenței la transferul de masă în faze se pot neglija (fig. 10), și relația (51) devine:

$$H = A + B/u = 2\zeta d_p + 2\varkappa D_g/u. \qquad (53)$$

Reprezentînd grafic $H = f(1/u)$ pentru regiunea vitezelor mici se obține o dreaptă. Panta dreptei furnizează valoarea termenului $B = 2\varkappa D_g$, iar ordonata la origine — pe cea a termenului $A$. Pentru a determina coeficientul de interdifuziune $D_g$, este necesară evaluarea factorului de obstrucție $\varkappa$. Acesta se măsoară trasînd curba $H = f(1/u)$ pentru o substanță al cărui coeficient de interdifuziune în gazul purtător este cunoscut. Determinări experimentale de acest fel au fost efectuate de mai mulți autori [116 a, 122, 123]. O variantă interesantă a acestei metode a fost imaginată de către Carberry și Bretton [123].

**Tabela 8** *

COMPARAȚIE ÎNTRE COEFICIENȚII DE INTERDIFUZIUNE DETERMINAȚI PRIN C.G. ȘI METODE STATICE (în cm²/s)

| Sistemul | T, °C | $D_g$ | |
|---|---|---|---|
| | | C.G. | static |
| Ar—He | 23 | 0,729 | 0,725 |
| $CO_2$—$H_2$ | 25 | 0,665 | 0,646 |
| $N_2$—He | 25 | 0,687 | 0,688 |
| $CO_2$—$N_2$ | 25 | 0,163 | 0,167 |
| $C_2H_6$—$N_2$ | 30 | 0,170 | 0,174 |
| $n$—$C_4H_{10}$—$N_2$ | 30 | 0,100 | 0,100 |

* După [4, 14].

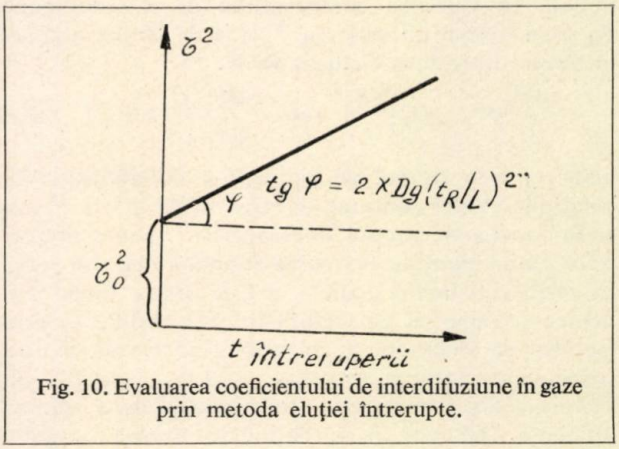



Fig. 10. Evaluarea coeficientului de interdifuziune în gaze prin metoda eluției întrerupte.

Ei au propus determinarea coeficienților de interdifuziune prin urmărirea modificării unui puls sinusoidal de component introdus în coloană.

Metoda expusă prezintă anumite dezavantaje, care fac ca valorile coeficienților de difuziune să fie determinați cu insuficientă precizie. Un prim dezavantaj derivă din greutățile inerente operării la viteze mici. Un al doilea dezavantaj constă în aceea că nu poate fi exact evaluat rolul difuziunii turbulente, deoarece aceasta interacționează în mod complex cu transferul de masă în faza gaz. Într-adevăr, Giddings [113] a arătat că, ținînd seama de această interacțiune, înălțimea talerului teoretic trebuie scrisă sub forma:

$$H = \frac{1}{1/A + 1/C_m \cdot u} + \frac{B}{u} + C_s \cdot u, \qquad (54)$$

astfel încît separarea termenilor $A$ și $C_m$ $u$ nu este de obicei corectă.

*b.* Se determină valoarea lui $H$ la mai multe viteze apropiate de $u_{opt}$ (fig. 10). În acest caz, corelațiile $H = f(u)$ utilizate pentru determinarea lui $D_g$ sînt fie ecuații de tip Van Deemter sau Golay [relațiile (51) și respectiv (52)], fie ecuații de tip Giddings [relația (54)]. Evaluarea numerică a termenilor $A$, $B$, $C_m$ și $C_s$ se efectuează utilizînd cea mai bună corelare între datele experimentale. Pentru a determina valoarea lui $D_g$ este necesară, și în acest caz, estimarea separată a factorului de obstrucție $\varkappa$. Ca și în varianta anterioară, precizia măsurărilor este nesatisfăcătoare. În plus, calculele sînt laborioase și necesită, de obicei, utilizarea unui calculator electronic. Cu toate acestea, există un număr relativ însemnat de lucrări în care se utilizează această metodă [116 b, 117, 125, 126, 127 a]. Explicația constă în faptul că ea permite măsurarea concomitentă a coeficientului de difuziune în faza lichidă, valorile lui $D_l$ determinate pe această cale fiind însă imprecise [127—130]. Totodată, metoda permite cercetarea influenței diferiților factori asupra desfășurării procesului de eluție.

3. Un procedeu foarte ingenios pentru determinarea coeficienților de interdifuziune în coloane goale și cu umplutură a fost propus de Knox și Mc Laren [126 b]. Metoda se bazează pe faptul că, la viteză nulă a gazului purtător, lărgirea vîrfului cromatografic este provocată numai de procesul de difuziune moleculară. Dacă eluția componentului va fi întreruptă pentru un anumit timp $t$, va rezulta o lărgire suplimentară a vîrfului cromatografic, proporțională cu valoarea coeficientului de interdifuziune $D_g$ și cu timpul întreruperii. Viteza de lărgire a zonei în timpul întreruperii eluției va fi:

$$\frac{d\tau^2}{dt} = 2\chi D_g \left(\frac{tR}{L}\right)^2 \text{ sau: } \frac{dH}{dt} = 2\chi D_g/L, \qquad (55)$$

unde $t_R$ este timpul de reținere a componentei în condițiile eluției continue. Reprezentînd grafic $\tau^2$ sau H în funcție de timpul întreruperii, $t$, panta dreptei ce se obține permite evaluarea simplă a mărimii $\chi D_g$. În cazul coloanelor goale $\chi = 1$ se obține direct $D_g$. Pentru coloane cu umplutură trebuie evaluat separat factorul de obstrucție $\chi$, în modul menționat. Pentru componente total neabsorbite $(t_R/L)^2 = (t_a/L)^2 = u^2$. Tehnica eluției întrerupte are avantajul de a elimina influența efectelor perturbaționale asupra lărgimii vîrfului cromatografic. Ea este, în același timp, relativ simplă și duce la valori precise ale coeficientului de interdifuziune.

4. Determinarea coeficientului de interdifuziune prin tehnica frontală se bazează pe relația existentă între modificarea formei frontului componentului la migrarea sa prin coloană și coeficientul de interdifuziune $D_g$ [121]. Deoarece tehnica frontală are o utilizare mai redusă, nu se va expune detaliat modul de determinare. Amănunte se pot găsi în lucrările lui Fajes și colaboratorii [131—133], care au efectuat determinări de coeficienți de interdifuziune prin această tehnică.

### 3. Reacții în regim cromatografic

În această parte a lucrării vor fi discutate pe scurt informațiile pe care le furnizează metoda cromatografică asupra cineticii reacțiilor ce se desfășoară în coloană concomitent cu procesul de eluție (reacții în regim cromatografic). Au fost lăsate de o parte unele tehnici, incluse de obicei în domeniul „cromatografiei cu reacție chimică", în care coloana cromatografică este folosită doar în scopul separării reactanților și produselor de reacție. Autorul se referă la „tehnica în impulsuri cu microreactor catalitic" propusă de Emmett și colaboratorii [134] și utilizată atît pentru studiul reacțiilor catalitice eterogene, cît și în scopuri analitice (aplicațiile analitice ale acestei tehnici sînt discutate în detaliu în monografia lui Berezkin [135]). Reacțiile în regim cromatografic au fost tratate atît în cadrul unor lucrări de ansamblu privind „cromatografia cu reacție chimică" [135—140], cît și în cadrul unor lucrări cu caracter mai general [3, 5, 141].

Studiul reacțiilor în regim cromatografic se efectuează introducînd un impuls de reactant în capul coloanei umplute cu catalizator și urmărind la ieșirea din coloană atît cantitatea de reactant nereacționat și produse de reacție formate, cît și mărimile de reținere și forma vîrfurilor cromatografice ale acestora. Particularitatea cea mai importantă a regimului cromatografic o constituie faptul că, pe lîngă efectele cinetice, intervin și efecte cromatografice, care determină separarea reactanților și a produselor de reacție. Efectele cromatografice fac ca desfășurarea reacțiilor în regim cromatografic să se deosebească de cea în regim dinamic obișnuit. Teoretic, efecte cromatografice pot apărea în cazurile în care reacția catalitică se studiază în regim de impulsuri, iar lățimea inițială a impulsului este suficient de mică. În conformitate cu aceasta, efecte cromatografice ar trebui să apară și în cazul reacțiilor studiate prin tehnica în impulsuri cu microreactor catalitic. Practic însă, datorită cantităților mici de catalizator utilizate în acest caz, efectele cromatografice sînt neglijabile. Regimul cromatografic este realizat dacă umplutura catalitică și condițiile de lucru sînt alese astfel încît:

1) reactanții să nu fie separați pe coloană;

2) cel puțin unul dintre produsele de reacție să se separe de celelalte produse.

Prima condiție arată că reacțiile ce se pretează studiului în regim cromatografic sînt fie de tipul:

$$\nu_i A_i \rightleftharpoons \sum_q \nu_q A_q, \qquad (55)$$

unde $A_i$ este reactantul introdus în impuls, fie de tipul:

$$\nu_i A_i + \nu_j A_j \rightleftharpoons \sum_q \nu_q A_q , \qquad (56)$$

unde $A_j$ este faza mobilă, faza staţionară sau un aditiv introdus în faza mobilă sau cea staţionară (datorită cantităţilor mici de reactant introdus în impuls se consumă o cantitate neînsemnată de compus $A_j$, şi compoziţia fazelor rămîne practic neschimbată; corespunzător, ordinul de reacţie este $\nu_i$ în loc de $\nu_i + \nu_j$). A doua condiţie indică posibilitatea realizării unor conversii mai ridicate decît conversia de echilibru ce se obţine în regim dinamic obişnuit. Aceasta se datoreşte faptului că separarea produselor de reacţie împiedică desfăşurarea reacţiei inverse.

Posibilitatea folosirii metodei gaz-cromatografice în vederea măsurării separate a constantelor cinetice pentru procesul de adsorbţie-desorbţie şi reacţie chimică a fost remarcată pentru prima dată de către T a m a r u [142]. O analiză detaliată a particularităţilor reacţiilor în regim cromatografic şi a avantajelor pe care le prezintă studiul cinetic al unor reacţii prin această metodă a fost efectuată de către R o g h i n s k i, I a n o v s k i şi G a z i e v [143]. Autorii pornesc de la premisa că reactanţii şi produsele de reacţie se separă instantaneu pe coloană, astfel încît reacţiile reversibile pot fi considerate ca ireversibile, reacţia inversă devenind imposibilă. Presupunerea nu este însă adevărată decît în cazul idealizat al impulsului fără lăţime. În cazul real, cînd impulsul are o lăţime finită, separarea nu este imediată şi, ca atare, reacţia inversă este într-o anumită măsură posibilă. Astfel, cercetări experimentale recente [159, 160] au arătat că conversia rezultată în regim cromatografic este cu atît mai apropiată de cea obţinută în regim dinamic (conversia de echilibru), cu cît lărgimea impulsului iniţial este mai mare. În cazul reacţiilor reversibile desfăşurate în regim cromatografic, soluţionarea ecuaţiilor ce descriu procesul nu este posibilă analitic şi este necesară integrarea numerică cu ajutorul calculatoarelor electronice (excepţie face reacţia $A_i \rightleftharpoons A_q$). Din acest motiv, în lucrările experimentale respective (tabela 9) autorii urmăresc doar stabilirea influenţei diferiţilor parametri asupra conversiei. În schimb, pentru reacţiile ireversibile simple, paralele sau consecutive, valorificarea datelor experimentale, în scopul stabilirii constantelor cinetice, este relativ uşoară. În cazul reacţiilor ireversibile complexe, situaţia este analogă cazului reacţiilor reversibile. În concluzie, metoda cromatografică este indicată, mai ales, pentru studiul reacţiilor ireversibile simple, paralele sau consecutive, şi al celui mai simplu timp de reacţie reversibilă. Cercetările experimentale asupra desfăşurării reacţiilor în regim cromatografic au fost indicate în tabela 9. În această tabelă nu au fost trecute reacţiile pe coloana cromatografică descrise ca efecte nedorite ce apar în anumite separări [139].

În unele cercetări experimentale ale reacţiilor în regim cromatografic au fost folosite tehnici cromatografice deosebite. Astfel, B a r e r r e şi D e a n s [94] au aplicat metoda cromatografiei perturbate cu impuls

**Tabela 9**

STUDIILE EXPERIMENTALE EFECTUATE ASUPRA DESFĂŞURĂRII UNOR REACŢII ÎN REGIM CROMATOGRAFIC

| Tipul reacţiei | Bibliografie |
|---|---|
| $A_i \rightarrow \sum_q \nu_q A_q$ | — |
| Izomerizarea ciclopropanului la propilenă | [144—146] |
| Descompunerea termică a alcoolului metilic | [147] |
| Reacţii de aromatizare catalitică | [148] |
| Dehidroclorurarea clorciclopentanului la ciclopentenă | [149] |
| $\nu_i A_i + \nu_j A_j \rightarrow \sum_q \nu_q A_q$ | — |
| Sinteze dien între butadienă sau pentadiene şi anhidrida maleică sau clormaleică folosite drept faze staţionare | [150—152] |
| Oxidarea cu $O_2$ sau reducerea cu CO a unor oxizi ai metalelor tranziţionale folosiţi drept faze staţionare | [153] |
| $\nu_i A_i \rightleftharpoons \sum_q \nu_q A_q$ | — |
| Echilibrul *o-p*-hidrogen | [154] |
| Izomerizarea *n*-butenelor | [155] |
| Dehidrogenarea ciclohexanului la benzen | [156—159] |
| Dezalchilarea şi disproporţionarea cumenului | [160] |
| $\nu_i A_i + \nu_j A_j \rightleftharpoons \sum_q \nu_q A_q$ | — |
| Reacţia sărurilor de argint cu amoniacul | [95] |
| Reacţia $CO_2$ cu dietanolamina | [94] |
| Hidrogenarea etilenei | [161] |
| Reacţii de schimb izotopic între componentul introdus în coloană şi substanţa folosită drept fază staţionară | [146, 162—166] |

de trasor radioactiv la studiul echilibrului:

$$CO_2 + 2(DEA) \rightleftharpoons (DEA)_2\, CO_2$$

utilizînd un amestec de $CO_2$ şi He drept gaz purtător şi dietanolamina (DEA) drept fază staţionară. C o l l i n s şi D e a n s [161] au folosit aceeaşi tehnică pentru a cerceta echilibrul:

$$C_2H_4 + H_2 \rightleftharpoons C_2H_6$$

folosind amestecuri $C_2H_4 - H_2$ sau $C_2H_4 - C_2H_6$ drept gaz purtător. Tehnica eluţiei întrerupte, întrebuinţate de M o u r g u e s şi colaboratorii [167—169] în cadrul metodei în impulsuri cu microreactor catalitic, a fost aplicată de P h i l l i p s şi colaboratorii [149] pentru studiul reacţiei de dehidroclorurare a clorciclopentanului.

Valorificarea datelor experimentale în scopul determinării constantelor cinetice (adsorbţie-desorbţie, reacţie chimică) necesită, în general, cunoaşterea funcţiilor, $c_m(l, t)$, pentru toţi cei $n$ componenţi participanţi la reacţie. Aceste expresii se obţin prin soluţionarea unui sistem de $2n$ ecuaţii cu derivate parţiale, reprezentînd ecuaţiile de continuitate ale componenţilor în fazele mobilă şi staţionară. Pentru a exemplifica forma generală a acestor ecuaţii, se vor scrie ecuaţiile de continuitate ale reactantului, presupunînd că în coloană au loc reacţii de tipul celor

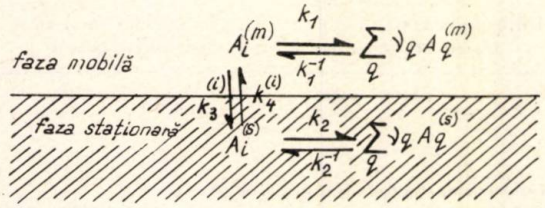



Fig. 11. Constantele cinetice care caracterizează reacţia în fază mobilă, reacţia pe suprafaţă şi procesul de adsorbţie — desorbţie al reactorului.

reprezentate în figura 11, iar ordinele de reacţie corespund molarităţilor pentru fiecare component:

$$\frac{\partial c_i^m}{\partial t} + u\frac{\partial c_i^m}{\partial l} - D_i\frac{\partial^2 c_i^m}{\partial l^2} = k_4 \varkappa c_i^s - k_3 c_i^m (1-\theta_i) + \\ + k_1 c_i^m + k_1^{-1}\prod_q (c_q^m)^{\nu_q} \qquad (57)$$

$$\varkappa\frac{\partial c_i^s}{\partial t} = k_3 c_i^m (1-\theta_i) - (k_4+k_2)\varkappa \cdot c_i^s + k_2^{-1}\prod_q (\varkappa \cdot c_q^s)^{\nu_q},$$

unde $c_i^m \equiv c_i^m(l, t)$ şi $c_i^s \equiv c_i^s(l, t)$ sînt concentraţiile volumetrice ale reactantului în fază mobilă şi respectiv staţionară, $\theta_i \equiv \theta_i(l, t) = c_i^s(l, t)/c_i^{sat}$ — gradul de acoperire al suprafeţei, $\varkappa = V_{cat.}/V_G$ — raportul între volumul de catalizator şi volumul liber al coloanei, $u = u(l)$ — viteza gazului purtător (se înlocuieşte, de obicei, cu viteza medie $\bar{u}$), $D_i \equiv D_t(u) = d_p u + \\ + \chi D_g^{(i)}$ [relaţia (51)] coeficientul de difuzie efectiv al reactantului în gazul purtător, $k_1, k_1^{-1}, k_2, k_2^{-1}$, $k_3 \equiv k_3^{(i)}$ şi $k_4 \equiv k_4^{(i)}$ constantele cinetice ce caracterizează reacţia chimică în faza mobilă, reacţia pe suprafaţă şi procesul de adsorbţie-desorbţie al reactantului (fig. 11). Sistemul mai cuprinde $n-1$ perechi de ecuaţii corespunzătoare produselor de reacţie. Din examinarea relaţiei (57) se observă că soluţiile sistemului conţin ca variabile pe $l$ şi $t$, iar ca parametri: constantele cinetice, viteza gazului purtător şi mărimile care depind de sistemul componenţi-faze şi stoichiometria reacţiei. Notînd cu $k$ ansamblul constantelor cinetice şi cu $\beta$-ansamblul mărimilor care depind de sistemul componenţi-faze şi stoichiometria reacţiei, soluţiile sistemului pot fi scrise sub forma generală $c^m(l, t; u, k, \beta)$.

În cazul în care suprafaţa catalizatorului este neomogenă din punct de vedere adsorbtiv-catalitic, constantele cinetice trebuie înlocuite cu expresiile lor medii:

$$k' = \iint k' \cdot \Phi(k_3, k_4)\, dk_3\, dk_4, \qquad (58)$$

unde $k' = k_2(k_3, k_4), k_2^{-1}(k_3, k_4), k_3$ sau $k_4$; $\Phi(k_3, k_4)\, dk_3\, dk_4$ este probabilitatea de a găsi pe suprafaţă centri de adsorbţie caracterizaţi prin valori ale constantelor de adsorbţie şi desorbţie ale reactantului, cuprinse între $k_3$ şi $k_3 + dk_3$ şi respectiv $k_4$ şi $k_4 + dk_4$, iar integralele se efectuează între $(k_3)_{max}$ şi $(k_3)_{min}$ şi respectiv $(k_4)_{max}$ şi $(k_4)_{min}$. Funcţiile $c_i^s(l, t)$ şi $\theta_i(l, t)$ care apar în relaţia (57) trebuie, de asemenea, înlocuite cu expresiile lor mediate după $k_3$ şi $k_4$:

$$c_i^s(l, t) = \iint c_i^s(l, t, k_3, k_4)\, \Phi(k_3, k_4)\, dk_3 \cdot dk_4 \qquad (59)$$

$$\theta_i(l, t) = \iint \frac{c_i^s(l, t, k_3, k_4)}{c_i^{sat}(k_3, k_4)}\, \Phi(k_3, k_4)\, dk_3 \cdot dk_4 \qquad (60)$$

Expresia funcţiei $c_i^s(l, t, k_3, k_4)$ care apare în aceste relaţii se obţine prin rezolvarea unui sistem de $n$ ecuaţii cu derivate parţiale, în care pe lîngă ecuaţia corespunzătoare reactantului:

$$\varkappa\frac{\partial c_i^s(l, t, k_3, k_4)}{\partial t} = k_3 c_i^m(l, t)\left[1 - \frac{c_i^s(l, t, k_3, k_4)}{c_i^{sat}(k_3, k_4)}\right] - \\ - [k_2(k_3, k_4) + k_4]\varkappa \cdot c_i^s(l, t, k_3, k_4) \qquad (61) \\ - k_2^{-1}(k_3, k_4)\prod_q [\varkappa \cdot c_q^s(l, t, k_3^{(q)} \cdot k_4^{(q)})]^{\nu} q$$

mai figurează încă $(n-1)$ ecuaţii ce corespund produselor de reacţie. Pentru a putea valorifica relaţiile (58) — (61) este necesară determinarea experimentală a expresiei funcţiilor $\Phi(k_3, k_4)$ şi $c^{sat}(k_3, k_4)$ pentru toţi componenţii participanţi la reacţie. Determinarea experimentală a expresiei acestor funcţii este deosebit de complicată şi nu poate fi realizată întotdeauna cu suficientă precizie. De aceea, chiar în cazul în care suprafaţa este eterogenă din punct de vedere adsorbtiv — catalitic, ea este, de obicei, considerată ca fiind omogenă (ipoteza simplificatoare 1).

Sistemul de $2n$ ecuaţii cu derivate parţiale admite soluţii analitice numai pentru anumite tipuri de reacţii simple (reacţii ireversibile simple, paralele sau consecutive şi reacţia ireversibilă $A_i \rightleftarrows A_q$). În cazurile mai complicate, ecuaţiile pot fi integrate numeric cu ajutorul calculatoarelor electronice. Chiar în cazul tipurilor simple de reacţii, soluţionarea sistemului este foarte dificilă, iar soluţiile sînt prea complicate pentru a putea fi utilizate la prelucrarea datelor experimentale. Din acest motiv, se recurge la unele ipoteze simplificatoare, care uşurează rezolvarea sistemului şi conferă soluţiilor o utilitate practică. Astfel, au fost folosite una sau mai multe din următoarele ipoteze simplificatoare:

1. Suprafaţa catalizatorului este omogenă din punctul de vedere al adsorbţiei şi catalizei.

2. Izoterma de distribuţie a componenţilor între faze este liniară:

$$c_i^s(l, t) = K_i \cdot c_i^m(l, t).$$

3. Concentraţiile componenţilor participanţi la reacţie sînt mici, astfel încît $\theta \ll 1$ şi $1 - \theta \simeq 1$.

4. Se consideră în mod idealizat că coloana cromatografică poate fi asimilată cu un sistem izobar-izoterm, iar reacţia chimică nu modifică presiunea şi temperatura sistemului. Se presupune că raportul volumelor fazelor şi viteza fazei mobile este acelaşi în orice punct al sistemului: $u(l) = u = const.$ Faza mobilă se consideră un amestec ideal de gaze ideale.

5. Se presupune că rezistenţa la transferul de masă între faze este nulă (echilibrul de adsorbţie-desorbţie se atinge instantaneu), iar difuziunea componenţilor în faze este neglijabilă:

$$k_3 \to \infty \quad , \quad k_4 \to \infty \quad \text{şi} \quad D = D(u) = 0.$$

Ipotezele 4 şi 5 corespund presupunerilor simplificatoare, caracteristice cromatografiei ideale. Dacă

se acceptă și ipoteza 2, situația corespunde cerințelor cromatografiei ideale liniare. În acest caz:

$$\varkappa K_i = k_3^{(i)}/k_4^{(i)}$$

6. Are loc numai reacția chimică de suprafață:

$$k_1 = k_1^{-1} = 0$$

7. În cazul reacțiilor reversibile, se consideră că echilibrul chimic se atinge instantaneu.

Notînd $K_1 = k_1/k_1^{-1}$ și $K_2 = k_2/k_2^{-1}$

$$\prod_q (c_q^m)^{\nu_q} = K_1 c_i^m \text{ și } \prod_q (\varkappa \cdot c_q^s)^{\nu_q} = K_2 (\varkappa \cdot c_i^s)$$

În tabela 10 au fost indicate lucrările în care au fost soluționate ecuațiile de mișcare pentru diferite tipuri de reacții ca și ipotezele utilizate în calcul. De asemenea, au fost trecute lucrările în care se analizează sistemul pentru care nu este posibilă găsirea de soluții analitice. În acest ultim caz se transcriu ecuațiile de mișcare sub forma unor ecuații cu diferențe finite și se execută integrarea lor numerică pentru valori prealese ale parametrilor.

Utilizarea soluțiilor sistemului, pentru determinarea constantelor cinetice, se realizează în principiu

**Tabela 10**

TRATĂRILE TEORETICE ALE DIVERSELOR TIPURI DE REACȚII ÎN REGIM CROMATOGRAFIC ȘI IPOTEZELE UTILIZATE ÎN CALCUL

| Reacția | Ipoteze | Bibliografie |
|---|---|---|
| $A_i \rightarrow \sum_q \nu_q A_q$ | 1—6 | [144, 149, 170, 171] |
| | 1—4 | [170, 172—174] |
| | 2—6 | [175] |
| | 3,4 | [175] |
| $\nu_i A_i \rightarrow \sum_q \nu_q A_q$ | 1—6 | [158, 176] |
| $A_i + A_j \rightarrow \sum_q \nu_q A_q$ | 1—6 | [150, 151] |
| $A_i \rightarrow A_q \rightarrow A_r$ | 1—6 | [149, 171] |
| $A_q \leftarrow A_i \rightarrow A_r$ | 1—6 | [149, 171] |
| $A_i \rightarrow A_q$, $2\,A_q \rightarrow A_r$ | 1—6 | [176] |
| $A_i + A_j \rightarrow A_q$, $A_q + A_i \rightarrow A_r$ | 1—6 | [176] |
| $A_i \rightleftarrows A_q$ | 1—6 | [154, 171, 177] |
| | 3,4 | [178, 179] |
| $A_i \rightleftarrows {}_2A_q$ | 1—6 | [176] |
| $A_i \rightleftarrows A_q + A_r$ | 1—7 | [180, 181] |
| | 1—6 | [178] |
| $\nu_i A_i + \nu_j A_j \rightleftarrows \nu_q A_q$ | 1, 2, 4—7 | [94, 161] |
| | 1, 2, 4—6 | [182] |

stabilind legătura între mărimile experimentale $t_R$, $\tau$ și conversia $\alpha$ și parametrii $k$, $u$ și $\beta$. Se procedează în modul următor:

1. Din condiția de maxim $[\partial c^m(L, t; k, u, \beta)/\partial t] = 0$ se obține o relație între timpul de reținere a componentului respectiv și parametrii $k$, $u$ și $\beta$:

$$t_R = f_1(k, u, \beta).$$

2. Pentru vîrfuri simetrice, din condiția $[\partial^2 c^m(L, t; k, u, \beta)/\partial t^2] = 0$ se obține o relație între semilărgimea vîrfului cromatografic respectiv între punctele de inflexiune și parametrii $k$, $u$ și $\beta$:

$$\tau = f_2(k, u, \beta).$$

În cazul vîrfurilor nesimetrice se utilizează în general expresia momentelor de diferite ordine:

$$\mu_j = \int_0^\infty t^j \cdot c^m(L, t; k, u, \beta)\,dt = f_3^j(k, u, \beta).$$

3. Conversia $\alpha$ se obține direct din raportul suprafeței vîrfurilor reactantului la ieșirea și intrarea în coloană:

$$\alpha = 1 - \int_0^\infty c_i^m(L, t)\,dt \Big/ \int_0^\infty c_i^m(o, t)\,dt = f_4(k, u, \beta)$$

Pentru determinarea conversiei este deci necesară cunoașterea formei impulsului inițial $c_i^m(o, t)$. Acesta se determină experimental cu ajutorul unui detector plasat în capul coloanei.

Determinarea constantelor cinetice se efectuează prin rezolvarea sistemului de ecuații:

$$\begin{cases} f_1(k, \beta, u) = t_R \\ f_2(k, \beta, u) = \tau \\ f_4(k, \beta, u) = \alpha \end{cases} \quad \text{sau:} \quad \begin{cases} f_1(k, \beta, u) = t_R \\ f_3^j(k, \beta, u) = \mu_j \\ f_4(k, \beta, u) = \alpha \end{cases} \qquad (62)$$

În cazul în care numărul ecuațiilor este insuficient, se determină valorile mărimilor experimentale la diferite viteze ale gazului purtător, obținîndu-se astfel numărul necesar de ecuații. Astfel există posibilitatea folosirii unei singure funcții $f$, determinînd valoarea mărimii experimentale respective la un număr suficient de viteze și efectuînd cea mai bună corelare. Se menționează că, datorită faptului că funcțiile $f$ sînt în general complicate, este, de obicei, necesară utilizarea unui calculator electronic. Determinarea constantelor cinetice $k_1$ și $k_2$ la diferite temperaturi permite evaluarea energiilor aparente de activare cu ajutorul relației binecunoscute:

$$E = -4{,}575 \frac{\partial \ln k}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} \text{ (cal/mol)} \qquad (63)$$

**Bibliografie**


58. Kiselev, A. V. și Iasin, Ia. I. Gazo-adsorbtionnaia hromatografia, Izdatelstvo Nauka, Moscova, 1967.
59. Wilson, J. N. În: J. Am. Chem. Soc., **62**, 1940, p. 1 583.
60. De Vault, D. În: J. Am. Chem. Soc., **65**, 1943, p. 532.
61. Glueckauf, E. În: Nature, 156, 1945, p. 748; ibid **160**, 1947, p. 301; J. Chem. Soc., 1947, p. 1 302; Disc. Faraday Soc., 7, 1949, p. 199.
62. Huber, H. F. și Keulemans, A. J. M. În: Gas Chromatography 1962, Ed. M. van Swaay, Butterworth, London, 1962, p. 26.
63. Schay, G. Theoretische Grundlagen der Gas-Chromatographie, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1960.
64. Cremer, E. și Huber, H. F. În: Angew. Chem., **73**, 1961, p. 461.
65. Kipping, R. J. și Winter, D. G. În: Nature, **205**, 1965, p. 1 002.
66. Kuge, Y. și Yoshikawa, Y. În: Bull. Chem. Soc. Japan, **38**, 1965, p. 948.

67. Gilmer, H. B. şi Kobayashi, R. În: A. I. Ch. E. J., **10**, 1964, p. 797; ibid., **11**, 1965, p. 702.
68. Haydel, J. J. şi Kobayashi, R. În: Ind. Eng. Chem. Fundamentals, **7**, 1967, p. 546.
69. Peterson, D. L. Helfferich, F. şi Carr, R. J. În: A. I. Ch. E. J., **12**, 1966, p. 903.
70. Hanlan, J. F. şi Freeman, M. P. În: Can. J. Chem., **37**, 1959, p. 1 575.
71. Harper, J. A. În: Dissert Abstr. **24**, 1964, p. 4 008.
72. Hansen, R. S., Murphy, J, A. şi Mc. Gee, T. C. În: Trans. Faraday. Soc. **60**, 1964, p. 597.
73. Bruner, F. şi Cartoni, G. P. În: J. Chromatogr., **18**, 1965, p. 390.
74. Bruner, F., Cartoni, G. P. şi Liberti, A. În: Anal. Chem., **38**, 1966, p. 298.
75. van Hook, A. W. În: J. Phys. Chem., **71**, 1967, p. 3 270.
76. Phillips, J. T. şi van Hook, A. W. În: J. Phys. Chem. **71**, 1967, p. 3 276.
77. Nelsen, E. şi Eggertsen, F. În: Anal. Chem., **30**, 1958, p. 1 387.
78. Haneş, A., Bulăceanu, R. şi Săndulescu, D. În: Rev. Chim., **16**, 1965, p. 506.
79. Cremer, E. şi Rozelius, L. În: Angew. Chem., **70**, 1958, p. 42.
80. Cremer, E. În: Angew. Chem., **71**, 1959, p. 512.
81. Wolf, F. şi Beyer, H. În: Chem. Tehn., **11**, 1959, p. 142.
82. Koherstein, E. În: Z. Electrochem., **64**, 1960, p. 906.
83. Leuteritz, G. M. În: Brennstoff Chem., **42**, 1960, p. 154.
84. Hoare, M. R. şi Purnell, J. H. În: Trans. Faraday Soc., **52**, 1956, p. 222.
85. Jentzch, D. şi Bergmann, G. În: Z. Anal. Chem., **165**, 1959, p. 401.
86. Gianetto, A. şi Panetti, M. În: Ann. Chim. (Roma), **50**, 1960, p. 1 713.
87. Purnell, J. H. În: Gas Chromatography, J. Wiley, New York, 1962, p. 430.
88. Rose, A. şi Schrodt, V. N. În: J. Chem. Eng. Data **8**, 1963, p. 9.
89. Evans, M. B. şi Smith, J. F. În: Nature, **201**, 1964, p. 1 281.
90. Gerber, M. I. şi Terenteva, E. M. În: Neftehimiia, **5**, 1965, p. 776.
91. Duty, R. C. şi Mayberry, W. R. În: J. Gas Chromatogr. **4** 1966, p. 115.
92. Karger, B. L. În: Anal. Chem., **39**, (8), 24 A 1967.
93. Purnell, J. H. În: Gas Chromatogr. 1966, Ed. A. B. Littlewood, Institute of Petroleum, London, 1967, p. 3—18.
94. Barerre, C. A. şi Deans, H. A. În: A.I.Ch.E.J., **14**, 1968, p. 280.
95. Du Plessis, L. A. şi Spong, A. H. În: J. Chem. Soc., 1968, p. 2 027; J. Gas. Chromatogr., **1**, 1963, p. 6.
96. Gil, Av. E. şi Herling, J. În: J. Phys. Chem., **66**, 1962, p. 1 208; în Journees Hellenes de separation immediate et de chromatographie, Association of Greek Chemists, Athens, 1966, p. 167—175.
97. Muhs, M. A. şi Weiss, F. T. În: J. Am. Chem. Soc., **84**, 1962 p. 4 697.
98. Cvetanovic, R. J., Duncan, F. J., Falconer, W. E. şi Irwin, R. S. În: J. Am. Chem. Soc., **87**, 1965, p. 1 827.
99. Atkinson, T. G., Russell, A. A. şi Stuart, R. S. În Canad. J. Chem., **45**, 1967, p. 1 963.
100. Genkin, A. N. şi Boguslavskaia, B. I. În: Neftehimiia, **5**, 1955, p. 897.
101. Gadogan, D. F. şi Purnell, J. H. În: J. Chem. Soc. Ser A., 1968, p. 2 133.
102. Littlewood, A. B. şi Willmot, F. W. În: Anal. Chem **38**, 1966, p. 1 031.
103. Cvetanovic, R. J., Duncan, F. J., Falconer, W. E. şi Sunder, W. A. În: J. Am. Chem. Soc., **88**, 1966, p. 1 602.
104. Falconer, W. E. şi Cvetanovic, R. J. În: J. Chromatogr., **27**, 1967, p. 20.
105. Phillips, C. S. G. În: Gas. Chromatogr. Ed. V. J. Coates, H. S. Noebels şi I. S. Fagerson, Academic Press, New York, 1958, p. 51.
106. Barber, D. W., Phillips, C. S. G., Tusa, G. F. şi Verdin, A. În: J. Chem. Soc. 1959, p. 18.
107. Cartoni, G. P., Lowrie, R. S., Phillips, C. S. G. şi Venanzi, L. M. În: Gas. Chromatogr. 1960, Ed. R.P.W. Scott, Butterworths, London, 1961, p. 273.
108. Altenau, A. G. şi Rogers, L. B. În: Anal. Chem., **35**, 1963, p. 915; Ibid., **36**, 1964, p. 1 726.
109. Langer, S. H. şi Prunell, J. H. În: J. Phys. Chem **67**, 1963, p. 263; Ibid., **70**, 1965, p. 904.
110. Cooper, A. R., Crowne, C. W. P. şi Farrell, P. G. În: Trans. Faraday Soc., **62**, 1966, p. 2 725; Chromatogr. **27**, 1967, p. 362; Ibid. **29**, 1967, p. 1.
111. Maczek, A. O. S. şi Phillips, C. S. G. În: J. Chromatogr. **29**, 1967, p. 15.
112. Juvet, R. S. În: Gas. Chromatogr. 1967, Ed. A. B. Littlewood, the Institute of Petroleum, London, 1967, p. 18—20.
113. Giddings, J. C. Dynamics of Chromatogr. **I**, M. Dekker, New York, 1965, cap. IV.
114. Giddings, J. C. şi Seager, S. L. În: J. Chem. Phys., **33**, 1960, p. 1 579; Ibid. **35**, 1961, p. 2 242; Ind. Eng. Chem. Fundamentals, **1**, 1962, p. 277.
115. Seager, S. L., Geerston, L. R. şi Giddings, T. C. În: J. Chem. Eng. Data, **8**, 1963, p. 168.
116. Bohemen, J. şi Purnell, J. H. În: J. Chem. Soc., 1961, p. 360; Ibid. p. 2 630.
117. Norem, S. D. În: Anal. Chem. **34**, 1962, p. 40.
118. Huben, J. F. K. şi van Vaught, G. În: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **69**, 1965, p. 821.
119. Barr, J. K. şi Sawyer, D. T. În: Anal. Chem. **36**, 1964, p. 1 753.
120. Hargrove, S. L. şi Sawyer, D. T. În: Anal. Chem. **38**, 1966, p. 1 634; Ibid. **39**, 1967, p. 244.
121. Taylor, G. În: Proceed. Roy. Soc. A., **219**, 1953, p. 186.
122. Fejes, P. şi Czaran, L. În: Acta. Chim. Acad. Sci. Hung., **29**, 1961, p. 171.
123. Carberry, J. J. şi Bretton, R. H. În: A.I.Ch.E.J., **4**, 1958, p. 367; J. Chem. Phys., **35**, 1961, p. 2 241.
124. Berge, P. C., Haarhoff, P. C. şi Pretorius, V. În: Trans. Faraday Soc., **58**, 1962, p. 2 272.
125. Perrett, R. H. şi Purnell, J. H. În: Anal. Chem., **35**, 1963, p. 430.
126. Knox, J. H. şi Mc Laren, L. În: Anal. Chem., **35**, 1963, p. 449; Ibid., **36**, 1964, p. 1 477.
127. Giddings, J. H., Mallik, K. L. şi Eikelburger, M. În: Anal. Chem., **34**, 1962, p. 1 026.
128. Hawkes, S. J., Russel, C. P. şi Giddings, J. C. În: Anal. Chem., **37**, 1965, p. 1 523.
129. James, M. R., Giddings, J. C. şi Eying, H. În: J. Phys. Chem. Soc. 1965, p. 2 351.
130. Hawkes, S. J. şi Carpenter, D. J. În: Anal. Chem., **39**, 1967, p. 393.
131. Fejes, P. şi Petho, A. În: Acta. Chim. Acad. Sci. Hung., **43**, 1965, p. 221.
132. Varga, K., Fejes, P. şi Beyer, H. În: Acta. Chim. Acad. Sci. Hung. **47**, 1966, p. 23.
133. Fejes, P. şi Schay, G. În: Sep. Sci., **1**, 1966, p. 491.
134. Kokes, R. J., Tobin, H. jr. şi Emmett, P. H., În: J. Am. Chem. Soc., **77**, 1956, p. 5 860.
135. Berezkin, V. G. Analiticeskaia reacţionnaia gazovaia hromatografiia, Izdatelstvo Nauka, Moscova, 1966.
136. Ianovski, M. I. şi Gaziev, G. A. În: Problemî kinetiki, kataliza, **XII**, Izdatelstvo Nauka, Moscova, 1968, p.
137. Nicolau, I. Progresele ştiinţei , **4**, 1968, p. 22.
138. Drawert, F. În: Gas. Chromatogr. 1962, Ed. M. van Swaay, Butterwerth London, 1962, p. 347; În: Gas. Chromatogr. 1963, Ed. H. P. Angele şi H. G. Struppo, Akademie Verlag, Berlin, 1963, p. 339.
139. Drawert, F. şi Bachman, O. În: Angew Chem. Intern. ed., **2**, 1963, p. 540.
140. Beroza, M. şi Coad, R. A. În: J. Gas. Chromatogr., **4**, 1966, p. 199.
141. Ionescu, A. În: Rev. Chim., **18**, 1967, p. 272.
142. Tamaru, K. În: Nature, **183**, 1959, p. 319.
143. Roghinski, S. Z., Ianovski, M. I. şi Gaziev, C. A. În: Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R., **140**, 1961, p. 1 125.
144. Bassett, D. W. şi Habgood, H. W. În: J. Phys. Chem., **64**, 1960, p. 769.
145. Bartley, B. H., Habgood, H. W. şi George, L. M. În: J. Phys. Chem., **72**, 1968, p. 1 689.
146. Habgood, H. W. şi George, Z. M. În: Proc. Soc. Chem. Ind. Conf. Mol. Sieves., 1968, p. 130.
147. Schwab, G. M. şi Watson, A. M. În: J. Catalysis, **4**, 1965, p. 570.
148. Nigam, I. În: J. Chromatogr., **24**, 1966, p. 188.
149. Phillips, C. S. G., Hart-Davis, A. J., Saul, R. G. L. şi Wormald, J. În: J. Gas. Chromatogr. **5**, 1967, p. 424.
150. Gil, Av. E. şi Herzberg Minzli, Y. În: Proc. Chem. Soc., London, 1961, p. 316; Chromatogr. **13**, 1964, p. 1.
151. Berezkin, V. G., Kruglikova, V. S. şi Belikova, N.. A. În: Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R., **158**, 1964, p. 182.
152. Berezkin, V. G., Kruglikova, V. S. şi Siriaeva, V. E. În: Neftehimiia, **6**, 1966, p. 530.
153. Giordano, N., Bassi, A. şi Parattella, A. În: Chem. Eng. Sci., **21**, 1966, p. 621.
154. Bachman, L., Bechtold, E. şi Cremer, E. În: J. Catalysis, **1**, 1962, p. 113.
155. Ogasawara, S. şi Cvetanovic, R. J. În: J. Catalysis, **2**, 1963, p. 45.
156. Gaziev, G. A., Krilov, O. V., Roghinski, S. Z., Samsonov, G. V., Fokina, E. C. şi Ianovski, M. I. În: Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R., **140**, 1963, p. 863.
157. Roghinski, S. Z., Ianovski, M. I. şi Gaziev, G. A. În: Kin. i Kataliz., **3**, 1962, p. 529.
158. Gaziev, G. A., Filinovski, V. Iu. şi Ianovski, M. I. În: Kin. i Kataliz., **4**, 1963, p. 688.
159. Matsen, J. M., Harding, J. W. şi Magee, E. M. În: J. Phys. Chem., **69**, 1965, p. 522.
160. Murakami, Y., Hattori, T. şi Hattori, T. În: J. Catalysis, **10**, 1968, p. 123.
161. Collins, C. G. şi Deans, H. A. În: A. I. Ch. E. J., **14**, 1968, p. 25.
162. Klein, P. D. şi Knight, J. C. În: J. Am. Chem. Soc., **87**, 1965, p. 2 657.
163. Senn, M., Richter, W. J. şi Burlingame, A. L. În: J. Am. Chem. Soc., **87**, 1965, p. 680.
164. Tadmor, J. În: Anal. Chem., **36**, 1964, p. 1 565; Ibid., **38**, 1966, p. 1 625.
165. Kallos, G. J. şi Westaver, L. B. În: Tetrahedron Letters, 1967, p. 1 223.
166. Kiss, I. În: J. Labelled. Compds., **3**. 1967, p. 413.
167. de Mourges, L. şi Capony, J. În: Journes internationales d'étude des methodes de separation immediate et de chromatographie, Ed. J. Tranchant, Publications G.A.M.S., Paris, 1961.
168. de Mourges, L., Fichet, M. şi Chassaing, G. În: Bull. Soc. Chim. France, 1962, p. 1 918.
169. de Mourges, L. În: Chim. Anal., Paris, **45**, 1963, p. 103.
170. Roghinski, S. Z. şi Rozenthal, A. L. În: Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R. **146**, 1962, p. 152.
171. Saito, H., Murakami, Y., şi Hattori, T. În: Kagaku Kogaku, **29**, 1965, p. 585.
172. Kocirik, M. În: J. Chromatogr., **30**, 1967, p. 459.
173. Kallen, J. şi Heilbroner, F. În: Helv. Chim. Acta, **43**, 1960, p. 489.
174. Nakagaki, M. şi Nishina, M. În: Yakugaku Zasshi, **85**, 1965, p. 305.
175. Roghinski, S. Z. şi Rozenthal, A. L. În: Kin. i Kataliz., **5**, 1964, p. 104.
176. Hattori, T. şi Murakami, Y. În: J. Catalysis, **10**, 1968. p. 114.
177. Klinkenberg, A. În: Chem. Eng. Sci., **15**, 1961, p. 255.
178. Giddings, J. C. În: J. Chem. Phys., **31**, 1959, p. 1 462; J. Chromatogr., **3**, 1960, p. 443, 520.
179. Keller, R. A. şi Giddings, J. C., În: J. Chromatogr., **3**, 1960, p. 205.
180. Magee, E. M. În: Ind. Eng. Chem. Fundamentals, **2**, 1963, p. 32.
181. Abet, F., Collavo, F. şi Mauri, M. În: Ing. Chim. Ital., **4**, 1968, p. 7.
182. Deans, H. A., Horn, F. J. M. şi Klauser, G. Congresul Societăţii americane de inginerie chimică, New York, noiemb. 1967, în curs de apariţie în A.I.Ch.E.J., **14**, 1968.


△ △ △

N. M. Sokolov, N. N. Sevringova şi N. M. Javoronkov*

# Cercetarea echilibrului de fază vapori—lichid al sistemului acrilonitril—impurităţi

Acrilonitrilul brut, obţinut prin metoda cea mai economică a amonolizei oxidante a propilenei, conţine pînă la 30% diferite impurităţi, dintre care principalele sînt: acidul cianhidric (pînă la 10% gr.), acroleina (pînă la 5%), acetonitrilul (pînă la 10%) şi apa (pînă la 3%).

Pentru elaborarea schemei tehnologice a purificării acrilonitrilului brut în coloana de rectificare, sînt necesare date pentru echilibrul de fază lichid-vapori atît pentru sistemele multicomponente cît şi pentru o serie de sisteme binare. Cu toată diferenţa însemnată între temperaturile de fierbere ale acrilonitrilului şi impurităţilor sale (tabela 1), purificarea acestuia este o operaţie dificilă, deoarece impurităţile menţinute pot forma compuşi chimici şi azeotropi atît între ei, cît şi împreună cu acrilonitrilul. În afară de aceasta, aceştia polimerizează şi se descompun uşor.

**Tabela 1**

| Substanţa | Temperatura de fierbere, °C |
|---|---|
| Acrilonitril | 77,3 |
| Acid cianhidric | 26,0 |
| Acroleină | 52,5 |
| Acetonitril | 81,6 |
| Apă | 100,0 |

Datele de echilibru pentru sistemele formate din acrilonitril şi acid cianhidric, acroleină, acetonitril şi apă fie că lipsesc de tot în literatură, fie că diferă substanţial unele de altele.

În legătură cu aceasta s-a cercetat în amănunţime echilibrul dintre lichid şi vapori al următoarelor sisteme: acid cianhidric — acrilonitril, acroleină — acrilonitril, acrilonitril — acetonitril, acrilonitril — apă, acid cianhidric — acroleină şi acroleină — apă.

Deoarece acidul cianhidric poate forma cu acroleina, în prezenţa acrilonitrilului, acroleincianhidrină, a fost cercetat echilibrul de fază al sistemului ternar acid cianhidric — acroleină — acrilonitril.

În afară de aceasta, au prezentat un deosebit interes studiul influenţei apei asupra echilibrului dintre acroleină şi acrilonitril şi, de asemenea, influenţa celui de-al patrulea component (apa şi acetonitrilul) la separarea impurităţilor uşor volatile — acid cianhidric şi acroleină — de acrilonitril.

Cercetările cu sisteme ternare şi cu sisteme formate din patru componenţi au fost limitate la acele domenii de concentraţie care au existat la purificarea acrilonitrilului în coloane de rectificare. Sistemele binare au fost cercetate în întregul interval de concentraţii.

Pentru obţinerea datelor de echilibru lichid—vapori, a fost aleasă metoda determinării experimentale directe a compoziţiei vaporilor şi lichidului în echilibru, la temperatura de fierbere. Cercetările s-au efectuat cu trei aparate cu circulaţie de construcţie diferită, care au permis să se lucreze atît în domeniul omogen, cît şi în domeniul eterogen, la presiuni de 200, 400, 600 şi 760 mm Hg.

În prealabil, pentru fiecare aparat au fost alese, pentru amestecurile alcool etilic — benzen, benzen — *n*-heptan şi acrilonitril—acetonitril, asemenea condiţii de desfăşurare a experimentului, încît eficienţa aparatului să corespundă unei trepte teoretice de separare.

Toate substanţele, folosite la lucrări, au fost supuse unei purificări meticuloase în coloane de rectificare cu umplutură cu eficacitate de 70—80 talere teoretice de separare. În urma purificării pentru toate substanţele, conţinutul de impurităţi nu a depăşit 0,05—0,1%. Analiza probelor a fost făcută prin metode cromatografice gaz—lichid, chimice şi, de asemenea, refractometrice. Determinarea conţinutului de apă în amestecuri a fost făcută cu metoda Fischer. Datele de echilibru obţinute au fost prezentate sub formă de tabele şi diagrame. Din datele de echilibru au fost calculaţi coeficienţii de separare şi s-a determinat dependenţa lor de compoziţia soluţiei şi de presiune.

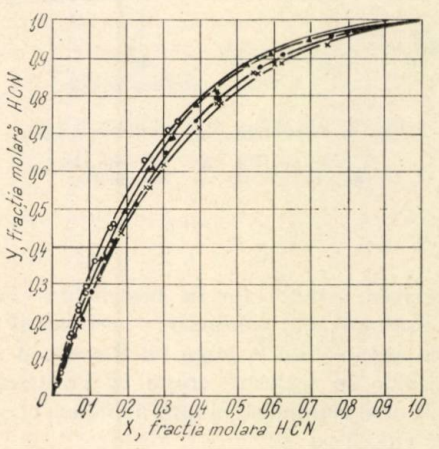



Fig. 1. Acid cianhidric—acrilonitril:
○ — 200 mm Hg; ▲ — 400 mm Hg; ● — 600 mm Hg; x — 760 mm Hg.

* Institutul de chimie generală şi anorganică N. S. Kuruacov al Academiei de Ştiinţe a U.R.S.S.

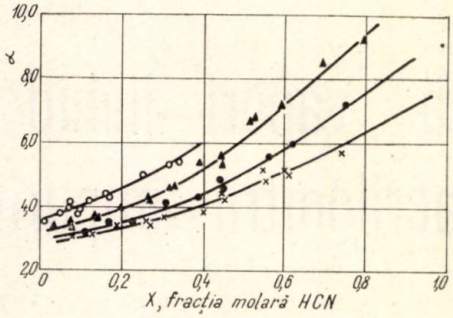



Fig. 2. Acid cianhidric—acrilonitril:

○ – 200 mm Hg; ▲ – 400 mm Hg; ● – 600 mm Hg; x – 760 mm Hg.

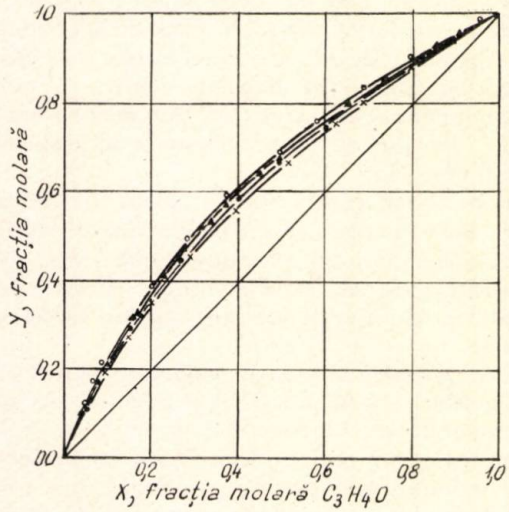



Fig. 3. Acroleină—acrilonitril:

○ – 200 mm Hg; ▲ – 400 mm Hg; ● – 600 mm Hg; x – 760 mm Hg.

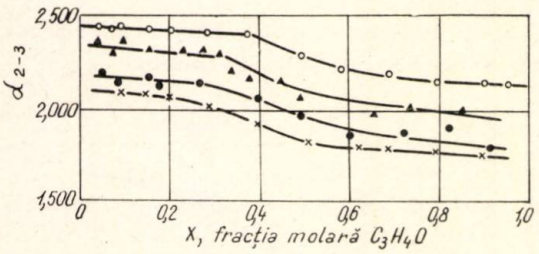



Fig. 4. Acroleină (2)—acrilonitril (3):

○ – 200 mm Hg; ▲ – 400 mm Hg; ● – 600 mm Hg; x – 760 mm Hg.

Cercetările echilibrului de fază lichid—vapori au arătat: sistemul acid cianhidric—acrilonitril prezintă o abatere negativă de la legea lui Raoult, și valoarea coeficientului de separare crește cu creșterea conținutului de acid cianhidric în faza lichidă și cu scăderea presiunii (fig. 1 și 2).

În sistemul acroleină—acrilonitril are loc o abatere pozitivă de la legea lui Raoult. Coeficientul de separare scade cu creșterea conținutului de acroleină în soluție și cu creșterea presiunii (fig. 3 și 4).

Sistemul acid cianhidric—acroleină prezintă o abatere negativă mică față de legea lui Raoult (fig. 5).

La sistemul ternar acid cianhidric—acroleină—acrilonitril, coeficientul de separare al acidului cianhidric și al acrilonitrilului rămîne practic același, ca în cazul sistemului binar corespunzător, în timp ce mărimea coeficientului de separare dintre acroleină și acrilonitril scade în comparație cu sistemul binar corespunzător (fig. 6—8).

La sistemele acrilonitril—apă și acroleină—apă a fost examinată existența azeotropului și a fost determinată

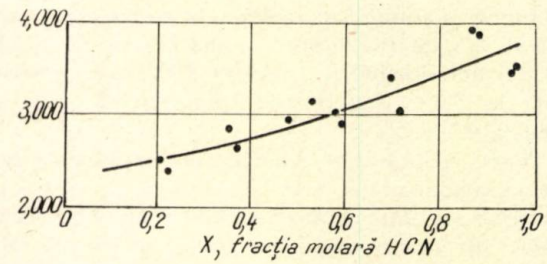



Fig. 5. Acid cianhidric—acroleină 400 mm Hg.

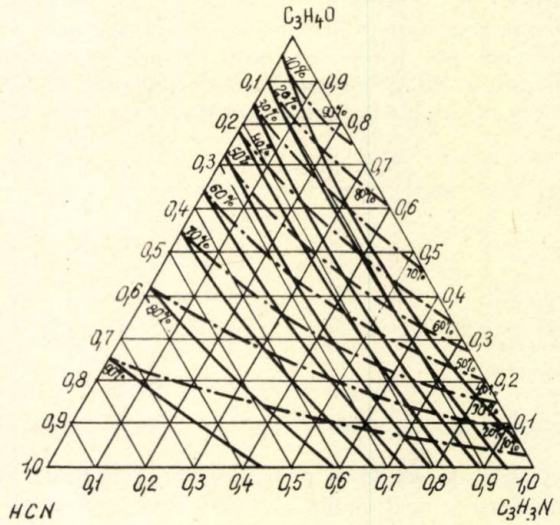



Fig. 6. Acid cianhidric—acroleină—acrilonitril 400 mm Hg:

— · — conținutul $C_3H_4O$ în vapori; —— conținutul HCN în vapori.

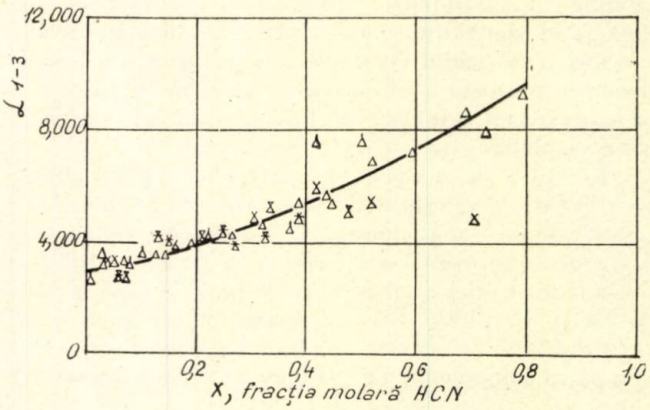



Fig. 7. Acid cianhidric (1)—acroleină (2)—acrilonitril (3) 400 mm Hg.

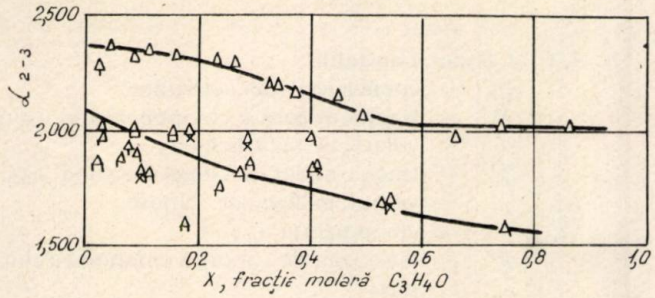



Fig. 8. Acid cianhidric (1)—acroleină (2)—acrilonitril (3) 400 mm Hg.

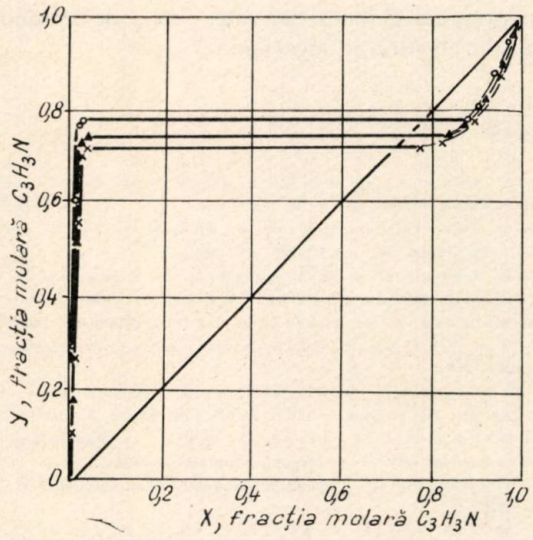



Fig. 9. Acrilonitril—apă:
O – 200 mm Hg; ▲ – 400 mm Hg; x – 760 mm Hg.

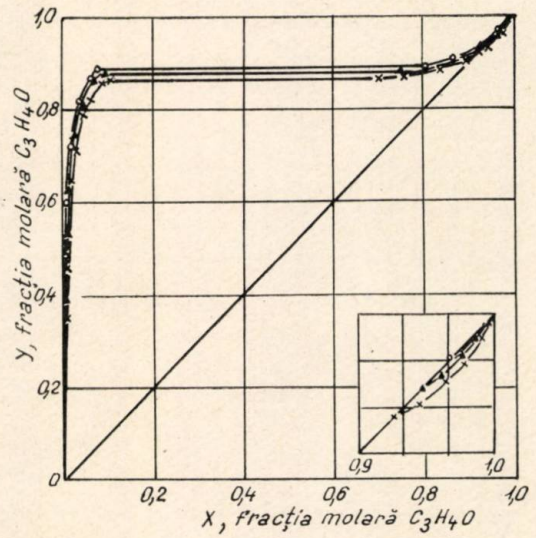



Fig. 10. Acroleină—apă:
O – 200 mm Hg; ▲ – 400 mm Hg; x – 760 mm Hg.

experimental dependența compoziției azeotropului de presiune (temperatură).

Dependența constatată a corespuns bine cu relația lui Storovik—Maracevskii (fig. 9 și 10).

La sistemul ternar acroleină–acrilonitril–apă, coeficientul de separare dintre acroleină și acrilonitril a crescut în comparație cu sistemul binar corespunzător (fig. 11). Sistemul acrilonitril–acetonitril prezintă o abatere pozitivă mică de la legea lui Raoult, iar mărimea coeficientului de separare scade cu creșterea presiunii și concentrației în faza lichidă (fig. 12).

La sistemul acid cianhidric–acroleină–acrilonitril–apă, coeficientul de separare dintre acidul cianhidric și acrilonitril rămîne același, ca în cazul sistemului ternar acid cianhidric—acroleină—acrilonitril, în timp ce coeficientul de separare dintre acroleină și acrilonitril crește în domeniul micilor concentrații de acroleină (pînă la 2%) și rămîne neschimbat la concentrații de acroleină mai ridicate.

Prezența acetonitrilului în sistemul acid cianhidric–acroleină—acrilonitril—acetonitril nu influențează asupra coeficientului de separare dintre acidul cianhidric—acrilonitril și dintre acroleină—acrilonitril.

Pentru corelarea termodinamică a datelor de echilibru experimentale s-au folosit două tipuri de ecuații:

1. Ecuația de gradul 3 a lui Margules.

Pentru sistemul binar:

$$\log\frac{\gamma_i}{\gamma_j} = X_j^2 A_{ij} - X_i^2 A_{ji} - 2\ X_i X_j\ (A_{ij} - A_{ji}) \quad (1)$$

Pentru sistemul ternar:

$$\log\frac{\gamma_i}{\gamma_j} = X_j^2 [A_{ij} + 2X_i\ (A_{ji} - A_{ij})] + X_k^2 [A_{ik} + 2X_i\ (A_{ki} - A_{ik})] + X_j X_k [A_{ji} + A_{ik} - A_{kj} + 2X_i (A_{ki} - A_{ik}) + 2X_k (A_{kj} - A_{jk})] - X_i^2 [(A_{ji} + 2X_j (A_{ij} - A_{ji}) - X_k^2 [A_{jk} + 2X_j (A_{kj} - A_{jk})] - X_i X_k [A_{kj} + A_{ji} - A_{ik} + 2X_j (A_{ij} - A_{ji}) + 2X_i (A_{ik} - A_{kj})]. \quad (2)$$

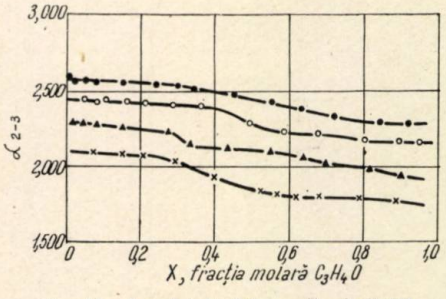



Fig. 11. Acroleină (2)—acrilonitril (3) — apă (4):
O – 200 mm Hg; x – 760 mm Hg; ● – 200 mm Hg în prezența a 2,5% $H_2O$; ▲ – 760 mm Hg în prezența a 2,5% $H_2O$.

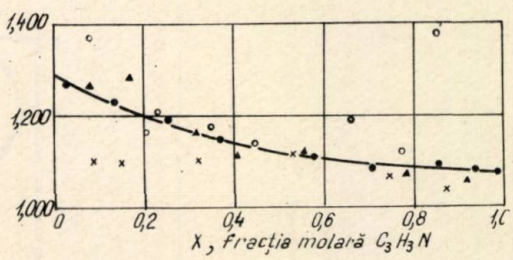



Fig. 12. Acrilonitril—acetonitril:
● – datele noastre pentru 760 mm Hg; x, ▲, O – datele altor autori.

2. Ecuația de gradul 4 a lui Margules pentru sistemul binar:

$$\log \frac{\gamma_i}{\gamma_j} = X_j^2 A_{ij} - X_i^2 A_{ji} - 2X_i X_j [A_{ij} - A_{ji} + (X_j - X_i) D_{ij}] \quad (3)$$

Pentru sistemul ternar:

$$\log \frac{\gamma_i}{\gamma_j} = X_j^2 [A_{ij} + 2X_i (A_{ji} - A_{ij} - D_{ij}) + 3X_i^2 D_{ij}] + X_k^2 [A_{ik} + 2X_i (A_{ki} - A_{ik} - D_{ik}) + 3X_i^2 D_{ik}] + X_j X_k \cdot [A_{ji} + A_{ik} - A_{kj} + 2X_i (A_{ki} - A_{ik}) + 2X_k (A_{kj} - A_{jk}) + 3X_j X_k D_{jk} - C_{iijk} X_i (2 - 3X_i) - C_{ijjk} X_j (1 - 3X_i) - C_{ijkk} X_k (1 - 3X_i)] - X_i^2 [A_{ki} + 2X_k (A_{ik} - A_{ki} - D_{ik}) + 3X_k^2 D_{ik}] - X_j^2 [A_{kj} + 2X_k (A_{jk} - A_{kj} - D_{jk}) + 3X_k^2 D_{jk}] - X_i X_j (A_{ik} + A_{kj} - A_{ji} + 2X_k (A_{jk} - A_{kj}) + 2X_j (A_{ji} - A_{ij}) + 3X_i X_j D_{ij} - C_{ijkk} X_k (2 - 3X_k) - C_{iijk} X_i (1 - 3X_k) - C_{ijjk} X_j (1 - 3X_k)]. \quad (4)$$

3. Relația lui Hala pentru volatilitatea relativă:

Pentru sistemul binar:

$$\log \frac{\gamma_i}{\gamma_j} = \log \frac{1 + a_{ij} X_j}{1 + a_{ji} X_i} - \log \frac{P_i^0}{P_j^0} \quad (5)$$

Pentru sistemul ternar:

$$\log \frac{\gamma_i}{\gamma_j} = \log \frac{1 + a_{ij} X_j + a_{ik} X_k}{1 + a_{ji} X_i + a_{jk} X_k} - \log \frac{P_i^0}{P_j^0} \quad (6)$$

unde:

$a$, $A$, $C$ și $D$ sînt constante;

$\gamma$ — coeficientul de activitate;

$X$ — fracția molară a componentului ușor volatil în faza lichidă;

$\gamma$ — fracția molară a componentului ușor volatil în faza de vapori;

$i$, $j$, $k$ — componenții $i$, $j$, $k$;

$P^\circ$ — tensiunea de vapori a componentului pur.

Calculul a fost efectuat cu ajutorul calculatorului electronic NE 803 V la Institutul pentru bazele teoretice ale proceselor chimice al Academiei de Științe a Republicii Socialiste Cehoslovace, pe baza unui program elaborat de către secția de termodinamică din institutul menționat.

**Bibliografie**

1. N. M. Sokolov, N. N. Sevriugova, N. M. Jovoronkov, În: J. Fiz. Himii, **39**, nr. 4, 1965, p. 1 008.
2. N. M. Sokolov, N. N. Sevriugova, N. M. Jovoronkov, În: J. Fiz. Himii, **40**, nr. 5, 1966, p. 1 086.
3. V. B. Kogan, V. F. Friedman, V. V. Kafarov, În: Ravnovesie mejdu jidkostiu i parom M. — L. « Nauka », 1966.
4. O. Redlich, A. T. Kister, În: Ind. Eng. Chem. **40**, 1948, p. 34.
5. O. Reed, T. Shervood. În: Svoistva gazov i jidkostei, Gostoptehizdat, 1969.
6. I. N. Buşmakin. În: J. Prikl. Himii **35**, 1962, p. 2 205.
7. E. F., G. Herrington În: J. Inst. Petroleum **37**, 1951, p. 457.
8. E. Hala, I. Pik, V. Fried, O. Vilim. În: Ravnovesie mejdu jidokostiu i parom. M. Inostrannaia literatura, 1962.
9. I. Wichterle, În: Collection Czechosl. Chem. Cummun, **31**, 1966, p. 3 821.
10. N. M. Sokolov, N. N. Sevriugova, N. M. Javoronkov, În: J. Teoreticeskie osnovî himiceskoi tehnologii **II**, 1, 1968, p. 139.

V. Părăuşanu, Cristina Scodigor, Magdalena Albu şi Lucreţia Popa

# DETERMINAREA POTENŢIOMETRICĂ A ACIDULUI TEREFTALIC ŞI A ACIDULUI PARATOLUIC ÎN PREZENŢA PRODUSELOR REZULTATE LA OXIDAREA PARAXILENULUI

În prima fază de oxidare a paraxilenului pentru obţinerea acidului tereftalic se obţine acidul paratoluic ca produs principal, alături de cantităţi reduse de acid tereftalic, ester, aldehidă şi alcool paratoluic.

Determinarea volumetrică a acidului tereftalic este dificilă din cauza solubilităţii lui reduse în mulţi dizolvanţi organici.

O titrare directă a acidităţii nu dă rezultate bune, deoarece, alături de acidul tereftalic, se titrează şi acidul paratoluic şi astfel rezultatul obţinut reprezintă o valoare totală a acidităţii.

Problema ce trebuie rezolvată constă în determinarea acidului paratoluic şi tereftalic pe componenţi, sau determinarea distinctă a unuia din ei şi aciditatea totală care reprezintă suma lor.

S-a încercat determinarea acizilor din amestecul amintit prin dizolvare selectivă în alcool metilic, la temperatura de 65°C, la refluxare. Din datele din literatura de specialitate se ştie că acidul tereftalic este foarte puţin solubil în alcool metilic la cald [1]. Se apreciază că în 100 g metanol, la fierbere, se dizolvă 0,26 g acid tereftalic, pe cînd celelalte produse din sistem, esterul, aldehida şi alcoolul şi, în special, acidul paratoluic sînt complet solubile la această temperatură.

**Tabela 1**

DETERMINAREA ACIDULUI TEREFTALIC PRIN METODA DIZOLVĂRII SELECTIVE

| Nr. probei | Amestec luat în lucru | | Acid tereftalic determinat | |
|---|---|---|---|---|
| | acid tereftalic, mg | acid paratoluic, mg | mg | % |
| 1 | 146,2 | — | 143,9 | 99,2 |
| 2 | 164,5 | | 163,7 | 99,5 |
| 3 | 189,9 | | 188,0 | 99,0 |
| 4 | 147,2 | | 146,0 | 99,18 |
| 5 | 119,5 | | 119,1 | 99,7 |
| 6 | 104,6 | 280,20 | 103,6 | 99,0 |
| 7 | 96,2 | 346,2 | 96,0 | 99,5 |
| 8 | 129,2 | 408,5 | 128,0 | 99,1 |
| 9 | 149,3 | 207,5 | 148,4 | 99,4 |
| 10 | 154,2 | 149,7 | 152,9 | 99,2 |
| 11 | 132,5 | 508,7 | 130,4 | 98,4 |
| 12 | 67,2 | 1 595,2 | 65,9 | 98,06 |
| 13 | 112,7 | 4 029,5 | 110,3 | 97,9 |
| 14 | 94,5 | 3 047,3 | 92,7 | 97,9 |
| 15 | 128,2 | 5 099,4 | 125,4 | 97,8 |

Pentru a evita pierderile de acid tereftalic datorită solubilizării amintite, este preferabil să se lucreze cu alcool metilic saturat în acid tereftalic, după o refluxare de 4 ore, deoarece după acest interval de timp alcoolul nu mai dizolvă acid tereftalic, maximum de solubilitate fiind de 0,18 g acid tereftalic în 100 ml alcool metilic. Se poate scădea această cifră din valoarea finală a reziduului, dar în acest caz este necesară o refluxare de 4 ore pentru fiecare probă.

Pentru stabilirea reproductibilităţii metodei de lucru, s-au efectuat 15 determinări gravimetrice pe amestecuri cunoscute de acid paratoluic şi acid tereftalic, folosind o cantitate de 100 ml alcool metilic saturat în acid tereftalic pentru o probă cu un conţinut cuprins între 0,1 şi 0,2 g acid tereftalic şi un timp de refluxare de 45 min. Rezultatele sînt prezentate în tabela 1.

La ultimele cinci determinări, se observă o precizie mai redusă faţă de determinările anterioare. Aceste amestecuri au avut un conţinut în acid tereftalic apropiat celui ce va fi analizat, cuprins între 2,5%, corespunzător amestecului 15, şi 4,2%, corespunzător amestecului 13, restul pînă la 100% fiind acid paratoluic. Se constată o diferenţă maximă faţă de cantităţile luate în lucru de 2,2%.

Metoda nu dă rezultate satisfăcătoare şi necesită şi un timp îndelungat de lucru, fiind o metodă de dizolvare selectivă prin refluxare, asociată cu o dozare gravimetrică.

Datorită acestor consideraţii s-a căutat o metodă de dozare mai rapidă şi, în acelaşi timp, mai exactă a acizilor respectivi.

În literatura de specialitate este prezentată o metodă de titrare potenţiometrică a acidului tereftalic în mediu neapos [2], cu dizolvant piridină sau un amestec de piridină şi cloroform 1 : 4, folosind la titrare o soluţie alcoolică de NaOH 0,1 n.

Inconvenientul acestei metode constă în faptul că, pe măsură ce se apropie de sfîrşitul titrării, se formează o cantitate apreciabilă de săruri de sodiu ale celor doi acizi, care sînt insolubile în mediul folosit la titrare, ceea ce necesită o agitare intensivă ce poate provoca pierderi în exterior, dereglarea electrozilor şi chiar adsorbţia parţială a acizilor nereacţionaţi, obţinîndu-se abateri de la valoarea reală a concentraţiei în acid paratoluic.

În încercările de reproducere a metodei descrise, pe amestecuri sintetice, s-au obţinut rezultate în care

**Tabela 2**

DOZAREA POTENȚIOMETRICĂ A ACIDULUI TEREFTALIC ÎN DIZOLVANT PIRIDINĂ – CLOROFORM 1:4

| Nr. probei | Acid tereftalic | | | Acid paratoluic | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | luat, mg | determinat, mg | % | luat, mg | determinat, mg | % |
| 1 | 65,0 | 64,17 | 98,72 | 82,5 | 81,48 | 98,8 |
| 2 | 36,2 | 35,94 | 99,3 | 76,4 | 75,25 | 98,5 |
| 3 | 50,8 | 50,1 | 99,31 | 94,3 | 93,35 | 99,0 |
| 4 | 78,4 | 77,4 | 98,72 | 32,3 | 31,88 | 98,7 |
| 5 | 100,4 | 99,59 | 99,2 | 45,8 | 45,22 | 98,8 |
| 6 | 89,2 | 88,5 | 99,21 | 30,4 | 29,98 | 98,6 |
| 7 | 81,5 | 80,2 | 98,4 | 76,4 | 75,1 | 98,2 |
| 8 | 32,9 | 32,66 | 99,1 | 39,4 | 39,0 | 99,0 |
| 9 | 9,0 | 8,88 | 98,66 | 192,7 | 187,3 | 97,5 |
| 10 | 8,6 | 8,51 | 99,0 | 144,3 | 141,1 | 97,7 |

eroarea care apare pentru acidul paratoluic se ridică pînă la 2%, iar în cazul acidului tereftalic pînă la 1,6% (tabela 2).

Curba de titrare potențiometrică în piridină-cloroform 1:4 a unui amestec de 65 mg acid tereftalic și 82,5 mg acid paratoluic prezintă primul salt corespunzător acidului tereftalic cu un punct de inflexiune dificil de stabilit; al doilea salt corespunzător acidului paratoluic este însă bine conturat.

De asemenea, și în cazul unui amestec sintetic în care concentrația în acid tereftalic este de aproximativ 20 de ori mai mică față de cantitatea de acid paratoluic, se observă un salt care se datorește acidului tereftalic, puțin pronunțat.

Pentru a înlătura aceste inconveniente, în scopul obținerii unei curbe mai accentuate și cu evidențierea primului salt, cît și pentru găsirea unui dizolvant adecvat pentru sărurile de sodiu ale acestor acizi, deci pentru a ridica precizia, s-a procedat la înlocuirea dizolvantului.

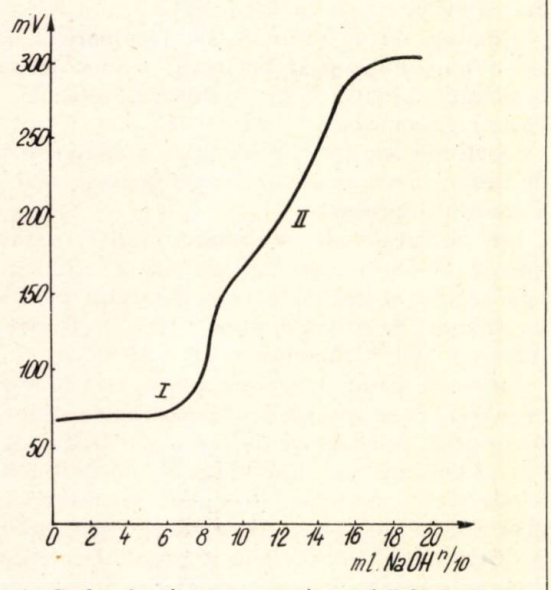



Fig. 1. Curba de titrare potențiometrică în amestecul piridină-cloroform al amestecului de 65 mg/acid tereftalic și 82,5 mg/acid paratoluic.

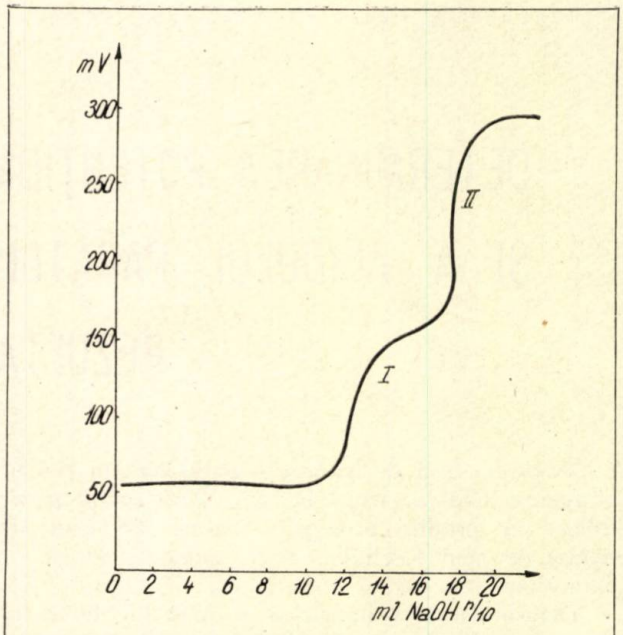



Fig. 2. Curba de titrare potențiometrică în piridină-acetonă 1:4 a amestecului de 104,5 mg acid tereftalic și 74,0 mg acid paratoluic.

Alegerea dizolvantului a fost determinată de considerente de similitudine întîlnite în literatura de specialitate, unde pentru titrarea potențiometrică a unor amestecuri similare se folosesc amestecuri de dizolvanți. Ca dizolvant s-a utilizat amestecul piridină-acetonă 1:4, obținîndu-se rezultatele prezentate în tabela 3.

**Tabela 3**

TITRAREA POTENȚIOMETRICĂ A ACIDULUI TEREFTALIC ÎN DIZOLVANT PIRIDINĂ-ACETONĂ 1:4

| Nr. probei | Acid tereftalic | | | Acid paratoluic | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | luat, mg | determinat, mg | % | luat, mg | determinat, mg | % |
| 1 | 104,5 | 104,08 | 99,6 | 74,0 | 73,64 | 99,4 |
| 2 | 96,5 | 96,2 | 99,7 | 50,4 | 50,15 | 99,5 |
| 3 | 80,3 | 79,90 | 99,5 | 43,2 | 42,82 | 99,1 |
| 4 | 52,4 | 51,19 | 99,5 | 106,2 | 105,15 | 99,0 |
| 5 | 66,3 | 65,98 | 99,5 | 109,4 | 108,5 | 99,1 |
| 6 | 58,6 | 58,48 | 99,8 | 84,2 | 83,7 | 99,4 |
| 7 | 70,5 | 70,2 | 99,6 | 76,4 | 75,86 | 99,3 |
| 8 | 100,3 | 99,97 | 99,6 | 93,6 | 92,36 | 99,2 |
| 9 | 8,4 | 8,36 | 99,5 | 92,5 | 90,89 | 99,3 |
| 10 | 9,6 | 9,35 | 99,4 | 182,2 | 180,9 | 99,4 |

Acidul tereftalic s-a determinat cu o eroare de 0,4% față de 1,6% în cazul precedent, iar acidul paratoluic cu o eroare de 0,6% față de 2,5%, în cazul dizolvantului piridină-cloroform.

Curbele potențiometrice obținute în cazul folosirii ca dizolvant a amestecului piridină-acetonă 1:4 au salturile mai diferențiate.

În cazul concentrațiilor mici de acid tereftalic cuprinse între 2 și 5%, curba este întinsă, primul salt fiind mai evident decît în cazul dizolvantului piridină-cloroform 1:4.

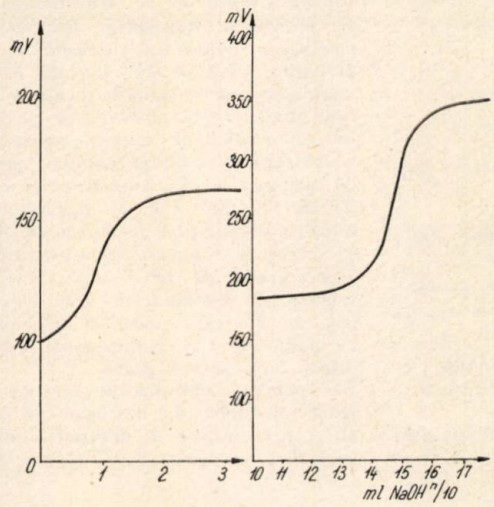



Fig. 3. Curba de titrare potenţiometrică în acetonă-piridină a amestecului de acid tereftalic şi acid paratoluic.

Pentru o mai bună apreciere a valorilor, deoarece în cazul folosirii unor cantităţi prea mari de substanţă pentru a deplasa primul salt spre un număr mai mare de mililitri de NaOH n/10 s-ar consuma o cantitate mare de reactiv pentru titrarea finală, se trasează primul salt la o scară mult mai mare faţă de al doilea salt.

Aplicînd metoda potenţiometrică cu dizolvant piridină-acetonă 1:4 şi trasînd curbele la scări diferite, s-au putut doza atît acidul tereftalic, cît şi acidul paratoluic, din testurile de la oxidarea paraxilenului cu catalizator de cobalt cu o precizie satisfăcătoare.

Rezultatele obţinute sînt reproductibile, eroarea nedepăşind $\pm 0{,}5\%$.

Durata unei analize este de maximum 40 min avînd avantajul de a putea fi automatizată.

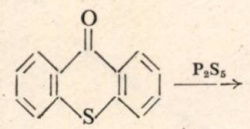
**Bibliografie**

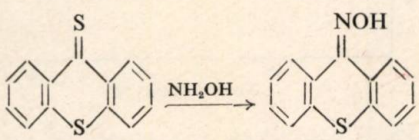
1. Velea, I. Tehnologia sintezei monomerilor, Editura tehnică, Bucureşti, 1968, p. 896.
2. Valcha, J. În: Chem. Zvesti, **11**, nr. 6, 1957, p. 347.

# SCURTE COMUNICĂRI

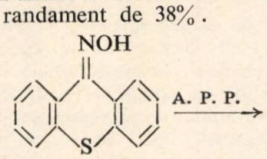
N. Răşanu: **Chimia tioxantonei. Transpoziţia Beckman a oximei tioxantonei şi oximei tioxanton-5,5-dioxidului**

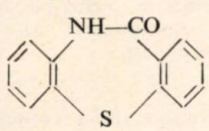
Avînd în vedere faptul că nucleul tioxantonei se deschide destul de greu [1], este interesant de studiat comportarea oximei tioxantonei în transpoziţia Beckman, deoarece, în acest caz, se trece de la un inel de şase atomi la un inel de şapte atomi. Pentru a prepara oxima tioxantonei, s-a sintetizat iniţial tioxantotiona după indicaţiile date de literatură [2], iar apoi, de la aceasta, prin tratare cu clorhidrat de hidroxilamină, s-a obţinut oxima respectivă după indicaţiile date de Mann şi Turnbull [3].




De la oxima tioxantonei cu ajutorul acidului polifosforic, s-a reuşit sinteza lactamei 2-amino-2'-carboxidifeniltioeterului (I) cu randament de 38%.

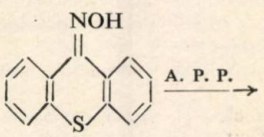


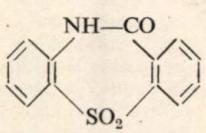




(I)

Structura produsului a fost dovedită prin spectre I.R.

Oxima tioxanton-5,5-dioxidului s-a obţinut prin acţiunea clorhidratului de hidroxilamină asupra tioxanton-5,5-dioxidului, după indicaţiile date în literatura de specialitate [4], cu un randament de 79%. De la oxima tioxanton-5,5-dioxidului cu ajutorul acidului polifosforic, s-a reuşit sinteza lactamei 2-amino-2'-carboxidifenilsulfonei (II) cu un randament de 60%.




(II)

Structura produsului a fost dovedită prin spectre I.R. Punctul de topire al lactamei 2-amino-2'-carboxidifenilsulfonei este identic cu cel dat în literatură [5] pentru acelaşi produs preparat pe altă cale.

**Partea experimentală**

*Transpoziţia Beckman a oximei tioxantonei:* Un amestec format din 0,6 g tioxantonoximă şi 30 g acid polifosforic, se agită energic timp de o oră la o temperatură cuprinsă între 160 şi 165°C. După răcire, amestecul de reacţie se tratează cu apă şi gheaţă. Precipitatul format se filtrează la trompă şi se recristalizează din alcool etilic. Se obţin 0,23 g produs (I) cu p.t. = 256—258°C, cu un randament de 38%.

Analiza pentru $C_{13}H_9OSN$ (M = 227,29).

| | S% |
|---|---|
| Calculat | 14,10 |
| Găsit | 14,27 |

I.R.$_{(KBr)}$ 3 175, 3 045, 1 665, 740 cm$^{-1}$.

*Transpoziţia Beckman a oximei tioxanton-5,5-dioxidului.* 3 g oximă a tioxanton-5,5-dioxidului şi 30 g acid polifosforic se agită timp de o oră la o temperatură cuprinsă între 160 şi 165°C. Cînd amestecul de reacţie s-a răcit, se adaugă apă şi gheaţă. Precipitatul format după filtrare la trompă şi spălare pe filtru cu multă apă se usucă la temperatura camerei. Se obţin 1,8 g (randament 60%) produs (II), cu p.t. = 281—282°C. Recristalizat din acid acetic glacial, produsul prezintă p.t. = 290—292°C.

Pentru acelaşi produs obţinut pe altă cale Coombs [5] dă: p.t. = 290—292°C.

Analiza pentru $C_{13}H_9O_3SN$ (M = 259,29)

| | S% |
|---|---|
| Calculat | 12,36 |
| Găsit | 12,22 |

I.R.$_{(KBr)}$ 3 180, 3 050, 1 670, 1 330, 1 170, 740, 575 cm$^{-1}$.

1. Greabe, C. şi Schulthess, O. În: Ann. 263, nr. 1, p. 1 891.
2. Arndt, F. şi Lorentz, L. În: Chem. Ber., 63, 1930, p. 3 121.
3. Mann, F. G. şi Turnbull, J. H. În: J. Chem. Soc. 1951, p. 757.
4. Campbell, N., Mc Callum, S. R. şi Mackenzie, D. J. În: J. Chem. Soc. 1957, p. 1 922.
5. Coombs, M. M. În: J. Chem. Soc., 1958, p. 4 200.

E. Palibroda: **Electrolizor de laborator, sursă de hidrogen de concentraţie izotopică constantă**

Folosirea electrolizei ca sursă de hidrogen prezintă avantajul reglării debitului de gaze prin intermediul curentului electric,

simplu de controlat, cu precizie oricît de bună. Pentru ca hidrogenul generat să conţină şi o cantitate constantă de deuteriu, este necesară stabilirea factorului de separare H — D în timp şi asigurarea reproductibilităţii acestuia după întreruperea curentului, schimbarea soluţiei şi eventuale manevrări greşite ale instalaţiei (de exemplu inversarea polarităţii electrozilor, însoţită de oxidarea catodului).

Întrucît în electroliza în curent undă dreptunghiulară (catod—nichel, electrolit—NaOH) factorul de separare HD în regim staţionar este determinat doar de perioada curentului undă dreptunghiulară [1] şi de concentraţia soluţiei [2] şi nu depinde de starea iniţială a suprafeţei electrodului (netedă, mată, oxidată), electroliza în curent undă dreptunghiulară îndeplineşte aceste cerinţe.

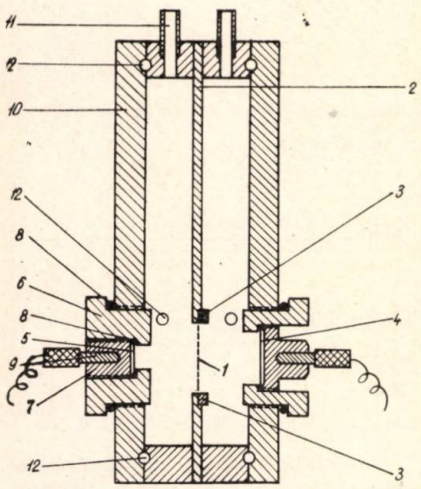


Fig. 1. Schema de principiu a electrolizorului:

*1* — diafragmă (ţesătură relon); *2* — perete despărţitor cu fereastră (plexiglas); *3* — fereastră; *4* — Ni; *5* — Pt.; *6* — *7* — montura electrodului (plexiglas, inox.); *8* — garnitură polietilenă; *9* — banană; *10* — perete (plexiglas); *11* — ieşirea gazului; *12* — circulaţie apă răcire°

În această lucrare se prezintă performanţele unui electrolizor folosit în această calitate (fig. 1).

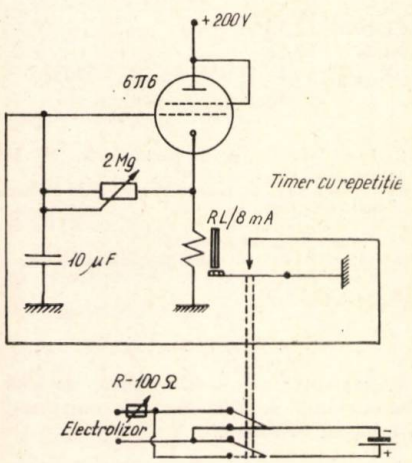



Fig. 2. Schema de principiu a generatorului de curent undă dreptunghiulară.

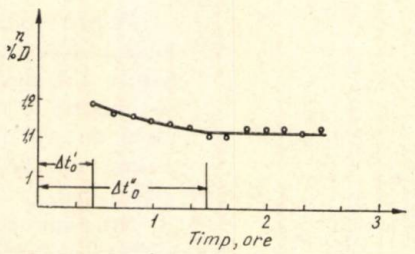



Fig. 3. Concentraţia hidrogenului degajat pe un electrod nou:

$\Delta t_0'$ — îndepărtarea urmelor de aer din hidrogen; $\Delta t_0$ — durata preparării suprafeţei electrodului.

Construcţia electrolizorului permite:

— demontarea şi înlocuirea rapidă a electrozilor;

— spălarea diafragmei fără demontarea acesteia (cu jet de apă);

— alimentarea continuă sau discontinuă cu soluţie în cursul funcţionării (prin compartimentul de oxigen);

— răcirea prin intermediul unui circuit de apă.

Curentul electric undă dreptunghiulară este obţinut cu ajutorul unui timer cu repetiţie (fig. 2). Caracteristicile curentului undă dreptunghiulară pot fi modificate între limitele: alternanţa negativă: 0,1 s — 60 s, perioada: 0 — 120 s. S-au ales caracteristicile de lucru: alternanţă anodică 0,1 s, pentru a asigura un conţinut minim de oxigen în hidrogen ($\leqslant 0{,}17\%$ $O_2$ în $H_2$), şi perioadă 29 s, ca soluţie optimă între două cerinţe contradictorii: se cere perioadă cît mai lungă pentru reducerea corodării suprafeţei nichelului, iar pentru micşorarea fracţionării izotopice (factor de separare minim) — perioadă cît mai scurtă.

În figura 3 este reprezentată concentraţia hidrogenului degajat în timp, pentru 1 l/h hidrogen, urmărită cu o instalaţie de analiză prin cromatografie gazoasă. Variaţia concentraţiei hidrogenului la începutul funcţionării electrolizorului se datoreşte „preparării" suprafeţei plăcii de nichel de către curentul undă dreptunghiulară, prin oxidări şi reduceri succesive (analog ca în [2]). În continuare, concentraţia se menţine constantă în limitele de eroare ale analizei cromatografice $\pm 1{,}5\%$. Deplasarea concentraţiei de palier, sub influenţa îmbogăţirii soluţiei în deuteriu, determinată de fracţionarea izotopică, este sub 1% în decurs de 10 ore. Îndepărtarea de la starea staţionară, provocată de inversarea polarităţii, necesită o nouă preparare timp de 20 min, iar îndepărtarea spontană, în urma întreruperii curentului undă dreptunghiulară, se corectează într-un interval de timp de acelaşi ordin de mărime cu spălarea compartimentului de hidrogen al electrolizorului de urmele de aer (30 min) (fig. 4). Reproductibilitatea concentraţiei de palier este de ordinul de eroare al analizei cromatografice.

Concentraţia de palier este influenţată sensibil de temperatura apei de răcire (fig. 5), din care cauză, în măsurătorile de stabilitate a concentraţiei în timp, s-a folosit apă termoreglată.

În concluzie, electrolizorul prezentat generează un debit de hidrogen de 1 l/h, cu o concentraţie în deuteriu constantă ($\pm 1{,}5\%$), în decurs de $\geqslant 10$ ore, cu un

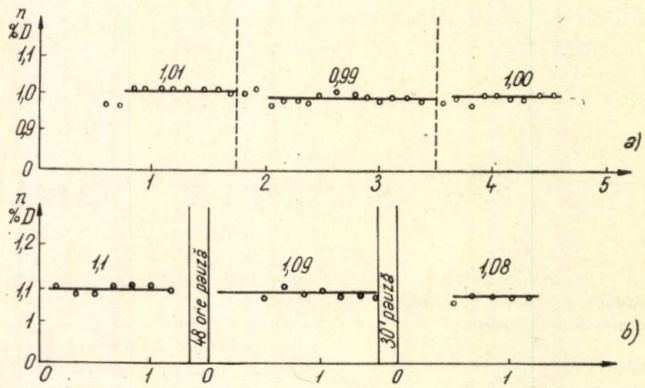



Fig. 4. Efectul perturbărilor asupra concentraţiei de palier:

*a* — efectul inversării polarităţii timp de 1 min; *b* — efectul întreruperii curentului electric, electrolizorul rămînînd în acest timp deschis în atmosferă.

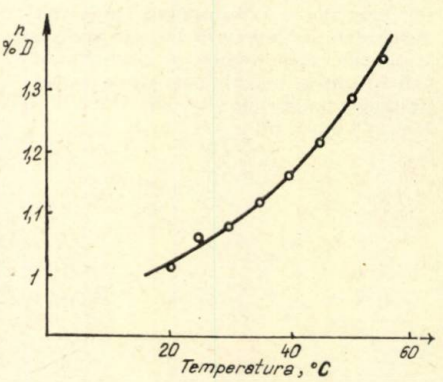



Fig. 5. Dependenţa concentraţiei de palier de temperatura apei de răcire.

conţinut de oxigen $\leqslant 0{,}17\%$ $O_2$. Reglarea concentraţiei deuteriului se poate face operînd asupra concentraţiei de deuteriu (sau NaOH) a soluţiei [2], a perioadei curentului undă dreptunghiulară [1] sau a temperaturii apei de răcire. Durata de funcţionare se poate prelungi oricît, alimentînd electrolizorul cu soluţie în timpul funcţionării.

1. Palibroda, E. În: J. Electroanal. Chem., 15, 1967, p. 92—95.
2. Palibroda, E. În: Rev. Chim. nr. 1, 1968.

Marina A. Zugrăvescu și P. Gh. Zugrăvescu

# DETERMINAREA MĂRIMILOR CARACTERISTICE ALE UNUI SISTEM POLIDISPERS CU AJUTORUL BALANȚEI DE SEDIMENTARE

Pentru caracterizarea fizico-chimică a unui sistem polidispers este necesară cunoașterea următoarelor măsuri specifice:

— dimensiunea particulelor fiecărei fracțiuni monodisperse;

— distribuția fracțiunilor în sistem, înțelegînd prin aceasta expresia procentuală a cantităților relative ale tuturor fracțiunilor sistemului;

— stabilitatea sistemului, exprimată prin durata maximă în care sistemul se menține în aceeași stare.

Metoda balanței de sedimentare se bazează pe folosirea legii lui Stockes, după care particulele unei faze dispersate într-un mediu lichid sau gazos sînt acționate de două forțe de sens contrar: forța de frecare și forța gravitației. Sub acțiunea acestor forțe, căderea particulelor este la început uniform accelerată, apoi, cînd cele două forțe se echilibrează, căderea particulelor se face cu o viteză constantă.

Forța de frecare care acționează asupra unei particule de formă sferică, este:

$$F = 6\eta r v,$$

unde:

$\eta$ este viscozitatea lichidului de sedimentare, g $cm^{-1} \cdot s^{-1}$;

$r$ — raza particulei, cm;

$v$ — viteza de cădere a particulei, $cm \cdot s^{-1}$.

Forța gravitației care acționează asupra aceleiași particule este:

$$F' = \frac{4}{3} \pi r^3 (r_k - r_f) g,$$

în care:

$r_k$ este greutatea specifică a particulei, $g \cdot cm^{-3}$;

$r_f$ — greutatea specifică a lichidului de sedimentare, $g \cdot cm^{-3}$;

$g$ — accelerația gravitației (981 $cm \cdot s^{-2}$).

Cînd $r_k > r_f$, particulele se depun, iar cînd $r_k < r_f$ particulele fazei disperse se ridică la suprafața lichidului.

La echilibru, cînd $F = F'$, $6\pi\eta rv = \frac{4}{3}(r_k - r_f) g \cdot r^3$, de unde viteza de cădere se exprimă prin relația:

$$v = \frac{2}{9} \frac{r_k - r_f}{\eta} g \cdot r^2,$$

iar raza particulei, prin expresia:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta}{2g(r_k - r_f)}} \cdot \sqrt{v}.$$

Ținînd seama de faptul că viteza de cădere depinde de înălțimea de cădere $h$, exprimată în cm, ultima expresie se poate scrie:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta}{2g(r_k - r_f)}} \cdot \sqrt{\frac{h}{t}}.$$

Înlocuind valorile constantelor din această relație și ținînd seama că mărimea particulei se exprimă convenabil în microni, iar timpul de cădere $t$ în minute, se obține, pentru diametrul particulei, următoarea relație:

$$d = 175 \sqrt{\frac{\eta}{(r_k - r_f)}} \cdot \sqrt{\frac{h}{t}}$$

În practică, însă, sînt foarte puține cazuri cînd sistemul de examinat se prezintă cu particule sferice; de aceea se consideră ca fiind mai apropiată de realitate forma de cub a particulelor.

Egalînd volumul cubului cu volumul particulei sferice și notînd lungimea muchiei cubului cu $x$, se obține ecuația:

$$x = 141 \sqrt{\frac{\eta}{(r_k - r_f)}} \cdot \sqrt{\frac{h}{t}}$$

În cazul unor particule de altă formă (cilindrică sau paralelipipedă), factorii numerici care apar în ecuație cu valori diferite nu mai pot fi calculați, urmînd ca determinarea acestora să se facă experimental.

Cele mai bune rezultate cu ajutorul balanței de sedimentare se obțin pentru sisteme disperse, în care mărimea particulelor este cuprinsă între 1 și 60 $\mu$. Pe lîngă această condiție, utilizarea balanței de sedimentare ca metodă de analiză impune stabilirea unor condiții specifice de lucru, și anume:

— alegerea mediului de dispersare (faza dispersantă) care să nu reacționeze și să nu dizolve faza dispersată. Din practică s-a constatat că viscozitatea acestuia nu trebuie să fie mai mare de 7 cP = 0,7 $g.cm^{-1} s^{-1}$;

— umectarea perfectă a particulelor dispersate în sistem;

— menținerea unei temperaturi constante, pentru a nu influența densitatea și viscozitatea mediului de dispersare;

— asigurarea stabilității particulelor. Eventualele tendințe de aglomerare, care se datoresc acțiunii electrostatice moleculare și adeziv-capilare, se vor elimina prin utilizarea unor agenți de peptizare;

— alegerea unei concentrații a suspensiei potrivite pentru lucru. Se recomandă o concentrație de 10 g/l pentru o greutate specifică a particulelor cu $r_k = 1$, pentru a se evita atît interacțiunea dintre particule, cît și erorile de cîntărire;

— determinarea cu o precizie de cel puțin 0,5% a cantității de substanță ce se ia în analiză, prin cunoașterea greutăților specifice ale particulelor și lichidului de sedimentare.

Balanța de sedimentare utilizată este construită de firma Sartorius (Göttingen). Aceasta valorifică experiența înaintașilor din acest domeniu, Figurovski, Oden și Bachmann, avînd o tehnicitate superioară, realizînd, prin aceasta, posibilitatea unor determinări de mare precizie, sensibile și rapide.

Sistemul de înregistrare al balanței este reglat astfel, încît pentru fiecare 2 mg substanță depusă pe platan se înregistrează o treaptă de 0,08 cm. Știind că lățimea hîrtiei de înregistrare este de 20 cm, se calculează posibilitatea de a se determina cantitatea maximă de 500 mg sediment: $(20 : 0{,}08) \times 2 = 500$ mg.

Pentru a nu se depăși această greutate, se calculează în prealabil greutatea de umplere a cilindrului balanței:

$$E = \frac{r_k \cdot 500}{r_k - r_f}, \; mg.$$

Deoarece cîntărirea cantității de produs granulat se face în aer, greutatea finală obținută după depunerea sedimentului se recalculează față de aer după relația:

$$Eg_2 = \frac{r_k \cdot \mathrm{Eg}}{(r_k - r_f)}, \; \mathrm{mg},$$

unde *Eg* este greutatea finală obținută prin sedimentare pe balanță.

Dacă se consideră cantitatea de substanță introdusă egală cu 100, raportul procentual al greutății finale recalculată în aer față de cantitatea totală este:

$$Eg\,\% = \frac{Eg_2 \cdot 100}{E}.$$

O parte din cantitatea introdusă nu se depune însă pe platan, datorită pierderilor în așa-zisul spațiu mort. Astfel, deoarece diametrul platanului este cu 1 mm mai mic decît diametrul interior al vasului de sedimentare, aproximativ 4% din cantitatea introdusă cade lîngă platan. În afară de aceasta, platanul atîrnă circa 5 mm deasupra fundului vasului de sedimentare, pierzîndu-se prin aceasta, sub platan, încă o cantitate din granulele introduse. Din cantitatea totală ce se pierde în spațiul mort, și care micșorează în modul acesta cantitatea finală depusă pe platan prin sedimentare, se evaluează circa 8%.

Se poate întîmpla, de asemenea, ca greutatea teoretică finală să nu poată fi atinsă, în cazul în care granulele sînt atît de fine, încît nu se depun nici după cîteva săptămîni.

Determinarea pierderilor în spațiul mort se poate efectua folosind pulberi sortate de fracțiune fină, care, după cum s-a arătat, necesită un timp extrem de lung de depunere.

**Modul de lucru**

În funcție de mărimea particulelor substanței de analizat se alege mediul (lichidul) de sedimentare, a cărui viscozitate trebuie să asigure o viteză de cădere convenabilă a particulelor. Aceasta se poate realiza și prin amestecarea mai multor lichide perfect miscibile în orice proporții, care să nu reacționeze sau să dizolve particulele de substanță ce se cercetează.

În cazul în care se analizează particule foarte mici (pulberi) cu greutate specifică mică, se folosește un mediu de sedimentare cu viscozitate mică. De menționat că trebuie să se evite utilizarea unor lichide cu volatilitate mare. Din experiență s-a constatat că la o viscozitate mai mare de 7 cP = 0,07 $g\,cm^{-1} \cdot s^{-1}$ căderea particulelor este puternic amortizată.

În cazul în care se utilizează apa sau amestecuri cu apă ca mediu de sedimentare, se poate adăuga fosfat trisodic, 1,9 g la 500 ml apă (0,01 moli/l), care are ca efect reducerea tensiunii superficiale și împiedicarea coagulării.

În continuare, se stabilește tara balanței cu platanul introdus în lichidul de sedimentare. După aceasta, se introduce în lichid pulberea de analizat. Cu ajutorul unei pompe de vid (trompă de apă) și prin intermediul unei plăci de aspirare, se extrage aerul din suspensie.

Vasul de sedimentare se termostatează și se lasă aproximativ 20 min, pînă cînd se obține temperatura dorită.

Suspensia se agită puternic cu ajutorul platanului prin mișcări verticale însoțite de rotirea tijei, pentru ca suspensia depusă pe platan să fie îndepărtată și soluția să se omogenizeze.

Se agață platanul de cîrligul grindei principale a balanței, se cuplează motorul, și depunerea sedimentului pe platan începe să fie înregistrată automat.

Viteza de avansare a hîrtiei pe care se face înregistrarea se stabilește dinainte între limitele 10 și 120 mm/h, în funcție de viteza de depunere a sedimentului, care este determinată de mărimea particulelor, viscozitatea mediului de sedimentare și temperatura de lucru.

**Rezultate și discuții**

În tabela 1 se prezintă condițiile de lucru și rezultatele obținute pentru diverse probe. La cele mai multe determinări s-a utilizat, ca mediu dispersant, apa distilată fără adaos de peptizator pentru stabilirea sistemului. În cazul caolinului însă a fost necesară adăugarea pirofosfatului cu rol de peptizator.

Din rezultatele prezentate este de reținut mărimea minimă a particulelor care a putut fi determinată. Valorile mai mici de 1 $\mu$ reprezintă, de fapt, fracțiunea nedepusă, particulele cu dimensiuni de pulbere rămase în suspensie care se determină prin diferență.

Curba de sedimentare a suspensiei obținute automat în balanță, în cazul sistemelor polidisperse

**Tabela 1**

| Proba | Greutatea specifică a particulelor, g. cm$^{-3}$ | Adaosul de peptizator | Cantitatea de particule cîntărite, mg | Timpul de sedimentare, min | Cantitatea de particule depuse | | Mărimea minimă a particulelor depuse μ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | mg | % | |
| 1 | 2,70 | fără | 743,7 | 4330 | 490,4 | 66,1 | 0,74 |
| 2 | 3,20 | fără | 708,3 | 2715 | 585,4 | 82,6 | 0,84 |
| 3 | 2,70 | fără | 795,8 | 1425 | 621,0 | 77,9 | 0,92 |
| 4 | 3,1 | fără | 423,5 | 1350 | 322,4 | 76,1 | 1,2 |
| 5 | 2,48 | pirofosfat 1,79 g | 832,4 | 1260 | 479,4 | 57,6 | 1,0 |
| 6 | 2,50 | 1,8 g | 800,0 | 1588 | 661,4 | 82,7 | 1,3 |
| 7 | 2,50 | 1,79 | 800,6 | 1320 | 481,5 | 50,6 | 1,5 |
| 8 | 2,50 | 1,8 | 822,4 | 1390 | 350,2 | 43,8 | 2,3 |

Condiţii de lucru:
Temperatura, °C: 20
Viteza hîrtiei, mm/h: 60

Înălţimea de cădere, cm: 20
Greutatea specifică a lichidului, g.cm$^{-3}$ $r_f$: 1

(fig. 1), are forma unei parabole, tinzînd, după un timp, să devină paralelă la axa timpului.

Notînd cu $V_i$ viteza de sedimentare a particulelor şi cu $h_i$ adîncimea de scufundare a talerului în momentul $t_i$, se poate spune că la timp $t_i = \frac{h_i}{V_i}$ toate particulele s-au depus.

Din analiza curbei tip parabolă se determină conţinutul procentual al particulelor din suspensie, din raportul segmentelor de dreaptă ce rezultă pe axa de referinţă la intersecţia acesteia cu tangentele duse în punctele corespunzătoare valorilor $t_1, t_2 \ldots t_i$.

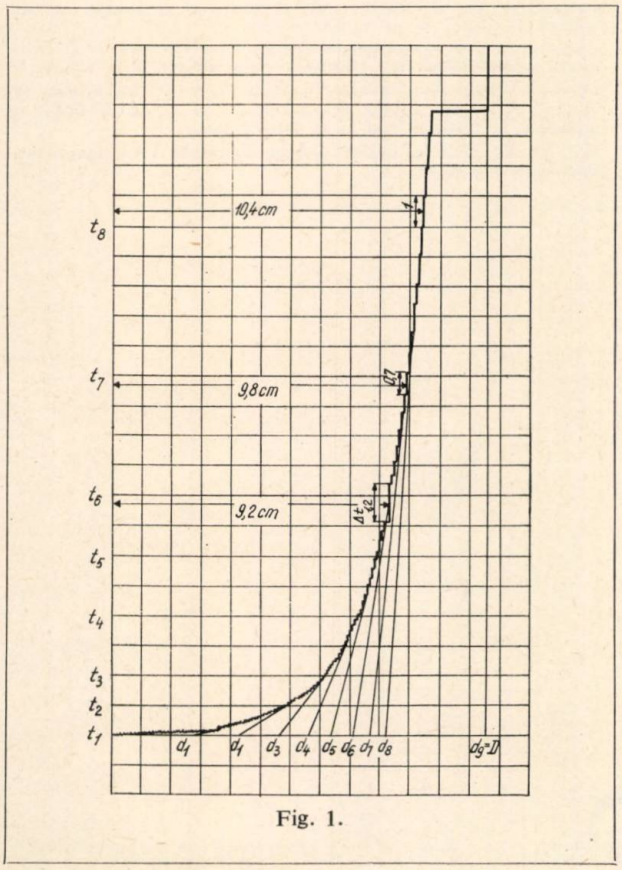



Fig. 1.

În porţiunea dreaptă a curbei, punctul de atingere a tangentei nu se poate obţine clar. De aceea, se recurge la calcul. Distanţele de pe ordonată se calculează considerînd tangenta ca o dreaptă ce intersectează mijlocul treptei, după relaţia:

$$d = d_i - \frac{0{,}08}{Dt}\, t.$$

în care:

$d$ reprezintă valoarea distanţei de pe axa ordonatei, cm;
$t$ — timpul pe axa abscisei, min;
$d_i$ — distanţa corespunzătoare greutăţii sedimentului depus în timpul $t$;
0,08 cm— distanţa constantă ce corespunde creşterii în greutate (DG) pentru fiecare treaptă;
$Dt$ — timpul în care se obţine creşterea în greutate $DG$.

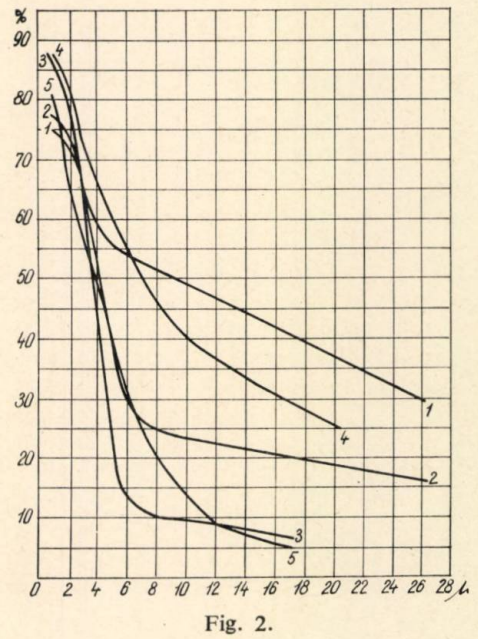



Fig. 2.

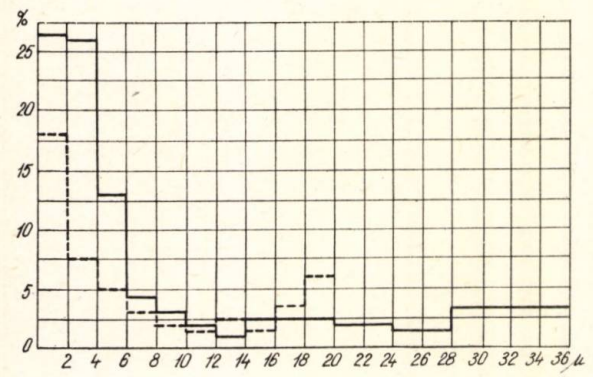



Fig. 3.

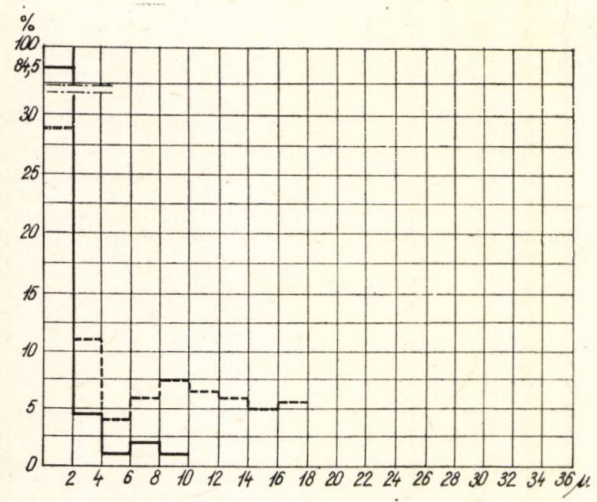



Fig. 4.

Astfel, în figura 1, $D = 100\%$, raportul $\frac{d_i}{D} x\, 100\%$ reprezintă conținutul procentual al particulelor cu $r_1 < r$, care s-au depus pe taler în timpul $t_1$, $\frac{d_2}{D} x\ 100\%$ pentru $r_2 < r$ etc.

Cunoscînd mărimea particulelor și valorile corespunzătoare în procente, se poate construi grafic curba de sedimentare care exprimă variația masei de sediment (fig. 2).

Cu aceste curbe se calculează apoi conținutul procentual al particulelor de o anumită mărime, din totalul particulelor existente în suspensie. Se obține astfel curba de dispersie, care este o curbă cu trepte, ce exprimă direct distribuția fracțiunilor în sistem, (fig. 3 și 4). În figura 3 sînt reprezentate două sisteme în care predomină conținutul de particule fine ($< 6\ \mu$), iar în figura 4 se observă că, pe lîngă conținutul mare de particule cu dimensiuni mici, crește procentul fracțiunilor de 8—10—12$\mu$.

Metoda prezentată permite caracterizarea sistemelor disperse care conțin particule de mărime cuprinsă între 1 și 60 $\mu$.

Sensibilitatea metodei necesită o atenție deosebită în mînuirea aparatului și pregătirea probei. Aceste eforturi, însă, sînt răsplătite din plin de rezultatele obținute, superioare tuturor celorlalte metode similare atît din punctul de vedere al domeniului de aplicare, cît și ca număr de operații, surse de erori și obiectivitate a valorilor mărimii determinate.

**Bibliografie**


1. Welcher, F. J. Standard methods of chemical Analysis.
2. Batel, W. Considerații critice asupra determinării mărimii particulelor prin analiza granulometrică, vînturare, sedimentare și proba Bleine. În: Chem. Ing. Technik, **29**, nr. 9, 1957, p. 581.
3. Friederich, W. Analiza mărimii granulelor cu balanța de sedimentare. În: Staub, **19**, nr. 8, 1959, p. 281.
4. Bachmann, D. Balanța de sedimentare — un nou aparat înregistrator pentru analiza fineții. În: Dechema — Monographie, **31**, 1959, p. 52.
5. Ioos, E. Balanța de sedimentare. În: Staub, **19**, nr. 11, 1959, p. 392–398.
6. Marșak, E. M. Analiza prin sedimentare a suspensiilor diluate fin dispersate. În: Zavodsk. Lab, nr. 3, 1949, p. 364.
7. Dorabialska, A. Lucrări practice de chimie fizică, Ed. tehnică, București, 1958, p. 287.

Roxandra Simionovici, Henriette Aftalion şi F. Albert

# DOZAREA UNOR PRODUSE MEDICAMENTOASE CU AGENŢI ACTIVI DE SUPRAFAŢĂ

În lucrări anterioare [1, 2], s-a utilizat un agent tensioactiv anionic, laurilsulfatul de sodiu (L.S.S.) pentru dozarea unor substanţe active folosite la prepararea produselor din industria noastră de medicamente: derivaţi de fenotiazină, Benactizina, Romparkin, atît ca materii prime cît şi condiţionate sub formă de soluţii injectabile sau comprimate şi drajeuri.

În prezenta lucrare metoda a fost extinsă şi la alte produse, în scopul de a elabora metode mai specifice şi adeseori mai simple faţă de cele folosite în prezent.

Totodată, pentru a lărgi domeniul de aplicare a titrărilor cu substanţe superficial-active, s-a utilizat, de asemenea, un alt agent tensioactiv anionic, dioctilsulfosuccinatul de sodiu (D.O.S.S.) şi unul cationic, bromura de cetilpiridiniu (B.C.P.).

În comparaţie cu anhidroprotometria, titrarea cu L.S.S. permite dozarea numai a aminelor cu mase moleculare ridicate şi de aceea apar mai puţine interferenţe, iar metoda se pretează la determinări în amestecuri complexe.

Folosirea soluţiei de L.S.S. ca titrant nu permite însă dozarea unor baze organice, ca: xilină, scobutil, saprosan, codeină, efedrină etc. Aceste substanţe cu caracter de amină secundară sau cu conţinut de grupe hidrofile, care jenează dozarea, se titrează incomplet sau nu pot fi titrate de loc cu soluţia de L.S.S. Înlocuind L.S.S. cu D.O.S.S., un tensioactiv cu masă moleculară mai mare, se poate realiza deplasarea totală în faza organică a combinaţiei bază organică + tensioactiv şi deci o titrare completă a acestor substanţe. Formarea compusului bază + tensioactiv şi mai ales extragerea lui la titrare cu D.O.S.S., deci exactitatea titrării şi virajul indicatorului la punctul de echivalenţă, depind în mare măsură de *p*H-ul soluţiei apoase şi de raportul dintre volumul fazei apoase şi a celei organice. S-a constatat că raportul cel mai favorabil pentru obţinerea de rezultate corecte este de 1 : 3. Pentru a obţine un viraj net, este necesar ca titrarea, către sfîrşitul ei, să fie condusă foarte încet. Faza apoasă trebuie să aibă un *p*H constant, de aceea se foloseşte o soluţie-tampon.

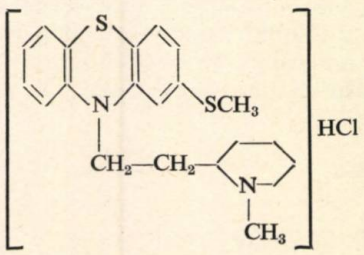
Cu toate că această metodă pare mai dificilă, ea este mai specifică şi mai simplă decît cele folosite pînă în prezent în controlul medicamentelor din producţia curentă. Atît L.S.S. cît şi D.O.S.S. prezintă avantajul că titrarea nu este deranjată de mulţi dintre excipienţii uzuali folosiţi în industria de medicamente (lactoză, zaharină, amidon, talc, caolin, zaharoză, polivinilpirolidonă).

Un aspect interesant de aplicare este posibilitatea determinării, în prezenţa unor baze organice care se comportă diferit faţă de cei doi reactivi. Dacă într-o formulă se găseşte, alături de derivaţi de fenotiazină, o altă bază organică, codeina sau efedrina, se poate face o determinare pentru acestea prin titrare diferenţială cu cei doi reactivi L.S.S. şi D.O.S.S.

## Partea experimentală

A. *Titrări cu L.S.S.*

1. Clorhidratul de tioridazină (Melleril) este o substanţă introdusă mai recent în terapeutică şi este clorhidrat de 10-/2-(1-metil-2-piperidil)-2-etil/-2-metiltiofenotiazină:




$C_{21}H_{26}N_2S_2$, HCl

Masă moleculară = 407

Substanţa este prevăzută în farmacopeea britanică şi se dozează alcalimetric prin titrarea cu acid clorhidric 0,1 *n*, a bazei extrase în prealabil cu cloroform.

Pentru comprimatele de tioridazin aceeaşi farmacopee prevede o determinare spectrală în U.V., cu o tehnică de lucru destul de laborioasă.

Titrarea cu soluţia de L.S.S., s-a experimentat mai întîi pe substanţă, apoi pe drajeuri preparate în I.C.C.F., stabilind o metodă corectă şi mai ales extrem de simplă. Modul de lucru este cel folosit la produsele anterioare [1] pentru o cantitate de pulbere de drajeuri corespunzătoare la 0,030—0,050 g substanţă activă.

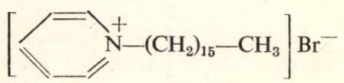
Se consideră că metoda este foarte potrivită în special pentru drajeuri cu un conţinut de 0,005 g tioridazin.

**Tabela 1**

DOZAREA TIORIDAZINULUI DIN DRAJEURI (cu L.S.S.)

| Proba | g substanță activă | | Diferența | Eroare relativă, % |
|---|---|---|---|---|
| | luat | găsit | | |
| 1 | 0,0502 | 0,0508 | 0,0006 | +1,1 |
| 2 | 0,0383 | 0,0389 | 0,0006 | +1,6 |
| 3 | 0,0515 | 0,0510 | 0,0005 | —1,0 |
| 4 | 0,0396 | 0,0400 | 0,0004 | +1,0 |
| 5 | 0,0542 | 0,0535 | 0,0007 | —1,3 |

2. Bromocet (Cetazolin); atît substanța ca atare cît și soluția hidroalcoolică 10% s-au dozat prin aceeași tehnică:



$C_{21}H_{36}N\,Br$

Masa moleculară = 384,5

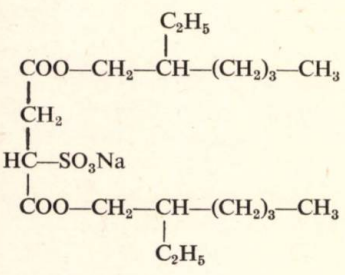
**Tabela 2**

DOZAREA BROMOCETULUI SUBSTANȚĂ ȘI SOLUȚIE (L.S.S.)

| Proba | g substanță activă | | Diferența | Eroare relativă, % |
|---|---|---|---|---|
| | luat | găsit | | |
| 1 | 0,0602 | 0,0596 | 0,0006 | —1,0 |
| 2 | 0,0585 | 0,0592 | 0,0007 | +1,3 |
| 3 | 0,0485 | 0,0493 | 0,0008 | +1,6 |
| 4 | 0,0519 | 0,0526 | 0,0007 | +1,4 |
| 5 | 0,0705 | 0,0700 | 0,0005 | —0,7 |
| 6 | 0,0480 | 0,0488 | 0,0008 | +1,6 |

Aplicarea metodei tensidometrice la dozarea acestei substanțe constituie o perfecționare a metodelor existente în farmacopei, fișa de calitate a materiei prime și norma internă a produsului condiționat, deoarece înlocuiește dozarea nespecifică a bromului printr-o dozare specifică a sării de amoniu cuaternar.

B. *Titrări cu D.O.S.S.*



$C_{20}H_{37}O_7S\,Na$

Masa moleculară = 444,4

Prepararea soluției 0,01 *M*. Se dizolvă 4,446 g D.O.S.S., în prealabil uscat două ore la 105°C, într-un litru de apă.

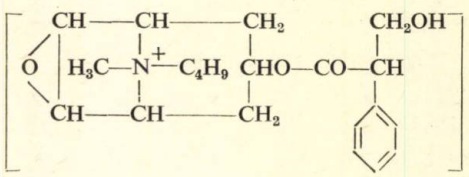
Soluție-tampon *p*H = 2,8. Se dizolvă 4 g acetat de sodiu anhidru în circa 800 ml apă, se adaugă acid acetic pînă la *p*H = 2,8 (circa 155 ml), se completează cu apă la 1 l.

Indicator galben de dimetil 3 mg și albastru oracet (albastru B.Z.L.) 3 mg se dizolvă în 100 ml cloroform.

Soluția 0,01 *M* de D.O.S.S. se etalonează pe clorhidrat de papaverină.

Tehnica de lucru: Într-un vas de titrare de 200 ml cu dop șlefuit se introduce cantitatea de substanță, corespunzătoare la 0,05—0,15 m/Eq. Se dizolvă în apă sau în cloroform, după caz (5 ml), se adaugă 5 ml soluție-tampon și 5 ml soluție indicator. Se completează volumul de cloroform pentru proporția apă: cloroform = 1 : 3. Se titrează sub continuă agitare pînă la viraj de la cenușiu-verde pînă la violet. Se poate folosi și numai galben de dimetil (6 mg% în cloroform), iar virajul în acest caz este de la galben la roșu-portocaliu.

1. Scobutil (bromura de 1-N-butil-scopolamină:



$Br^-$ $C_{21}H_{30}O_4NBr$

Masa moleculară = 440,3

S-a experimentat dozarea acestei substanțe, obținînd rezultate satisfăcătoare.

**Tabela 3**

DOZAREA SCOBUTILULUI SUBSTANȚĂ (D.O.S.S.)

| Proba | g substanță | | Diferența | Eroare relativă, % |
|---|---|---|---|---|
| | luat | găsit | | |
| 1 | 0,0485 | 0,0481 | 0,0004 | —0,8 |
| 2 | 0,0502 | 0,0510 | 0,0008 | +1,6 |
| 3 | 0,0492 | 0,0500 | 0,0008 | +1,6 |
| 4 | 0,0528 | 0,0523 | 0,0005 | —0,9 |
| 5 | 0,0602 | 0,0610 | 0,0008 | +1,3 |

S-a abordat această temă, în special, cu scopul de a folosi determinarea pentru dozarea scobutilului în amestecuri complexe, alături de alte substanțe active (Meprobamat sau Novalgină).

2. O aplicație utilă a acestei tehnici o constituie dozarea sulfatului de atropină în soluții injectabile de concentrații foarte mici (0,1 și 0,025%), care face obiectul altei lucrări.

C. *Titrări cu B.C.P.*

Prepararea soluției 0,01 M. Se dizolvă 3,84 g bromură de cetilpiridiniu în apă și se completează la 1 000 ml. Soluția se etalonează față de soluție 0,01 M de D.O.S.S. cu tehnica descrisă la punctul B. În acest caz, virajul este de la violet la cenușiu, respectiv de la roșu la galben.

1. Sintolax. Dozarea acestei substanțe prin titrare cu săruri de amoniu cuaternar s-a experimentat încă din anul 1963 [3], și metoda a fost aplicată și la forma condiționată. Tehnica folosită în prezent este mai simplă în ceea ce privește reactivul de titrare și mai ales mai corectă la aprecierea punctului de echivalență (colorantul nu schimbă faza). Modul de lucru este cel folosit la titrări cu D.O.S.S.

Tabela 4

DOZAREA SINTOLAXULUI SUBSTANȚĂ (B.C.P.)

| Proba | g substanță | | Diferența | Eroare relativă, % |
|---|---|---|---|---|
| | luat | găsit | | |
| 1 | 0,0552 | 0,0560 | 0,0008 | +1,4 |
| 2 | 0,0584 | 0,0590 | 0,0006 | +1,0 |
| 3 | 0,0602 | 0,0594 | 0,0008 | —1,3 |
| 4 | 0,0568 | 0,0574 | 0,0006 | +1,1 |
| 5 | 0,0610 | 0,0605 | 0,0005 | +0,8 |

2. S-au făcut, de asemenea, dozări pe produsul laurilsulfat de sodiu, tensioactiv folosit curent în practica farmaceutică. Produsul are monografie în F. R. VIII și o metodă de dozare nespecifică și laborioasă. Folosind ca titrant soluția 0,01 M de B.C.P., se poate face o apreciere directă și corectă a alchilsulfatului de sodiu, fără a mai fi necesară operația de hidroliză.

Tehnica de lucru este cea prevăzută la titrări cu L.S.S. cu deosebirea că virajul la punctul de echivalență este de la roșu la galben.

1 ml B.C.P. 0,01 M corespunde la 0,00288 g laurilsulfat de sodiu.

**Concluzii**

1. S-au elaborat metode de dozare pentru baze organice și săruri de amoniu cuaternar (Tioridazin, Cetazolin) prin titrare cu L.S.S. 0,01 M.

2. S-au elaborat metode tensidometrice prin titrare cu D.O.S.S., 0,01 M pentru Scobutil și Atropină.

3. S-au dozat substanțe tensioactive anionice, prin titrare cu soluție B.C.P. 0,01 M (laurisulfat de sodiu și Sintolax).

4. Se propune înlocuirea metodelor existente din F.R.VIII sau norme interne.

**Bibliografie**


1. Albert, F., Aftalion, H. și Simionovici, R. În: Rev. Chim. **19**, 1968, p. 283.
2. Simionovici, R., Aftalion, H. și Albert, F. În: Rev. Chim. **18**, nr. 8, 1967.
3. Simionovici, R., Arizan, S., Uricaru, N. și Sterescu, M. A III-a Sesiune de comunicări științifice, ICCF, 1963, p. 95.


△ △ △

*Redacția Revistei de Chimie face cunoscut autorilor că pentru studii și articole originale și de sinteză oferă extrase.*

# Am reținut

# pentru dumneavoastră...

**Amoniacul** a devenit, în prezent nu numai produsul petrochimic de cel mai mare tonaj pe plan mondial, ci și produsul care se bucură de cele mai multe studii și publicații, datorită complexității problemelor cu caracter tehnic și economic care au apărut în ultimii ani, o dată cu creșterea rapidă a numărului de instalații noi cu capacități tot mai mari.

Una dintre problemele importante care se ridică în prezent industriei amoniacului în străinătate o constituie influența și importanța prețului de cost al tonei de amoniac, față de agricultorul consumator, ținînd seama de volumul cheltuielilor legate de transportul și depozitarea amoniacului de la producător la consumator. Din analizele economice efectuate, în condițiile din S U A , se desprind următoarele aspecte:

În condiții echivalente de preț pentru materii prime și utilități, influența capacității de producție asupra prețului de cost al tonei de amoniac fabricate în două instalații diferite, și anume una cu o capacitate de producție de 1 000 t/zi, și cealaltă cu o capacitate de producție de 250 t/zi, este redată analitic în tabela 1.

**Tabela 1**

| Capacitatea de producție, t/zi | 1 000 | 250 |
|---|---|---|
| Prețul de cost al instalației, $ | 16 000 000 | 5 500 000 |
| Materii prime și utilități $/t: | | |
| Gaze naturale | 6,24 | 6,61 |
| Energie electrică | 0,24 | 0,88 |
| Apă | 0,74 | 0,60 |
| | 7,22 | 8,09 |
| Materii auxiliare $/t: | | |
| Materiale de întreținere | 0,92 | 1,26 |
| Catalizatori și chimicale | 0,44 | 0,44 |
| | 1,36 | 1,70 |
| Manoperă și supraveghere $/t | | |
| Manoperă directă | 0,30 | 1,18 |
| Manoperă de întreținere | 0,92 | 1,26 |
| Manoperă de supraveghere | 0,18 | 0,37 |
| | 1,40 | 2,81 |
| Cheltuieli indirecte $/t | | |
| Amortizare | 4,58 | 6,28 |
| Taxe și asigurări | 0,92 | 1,26 |
| Conducerea uzinei | 1,05 | 2,11 |
| | 6,55 | 9,65 |
| Total preț de cost | 16,53 | 22,25 |

Prețul de cost rezultat din acest studiu comparativ nu trebuie să ducă la concluzia că valorile obținute constituie date certe, în valoare absolută, întrucît în alt studiu publicat paralel, în care se face o comparație între trei capacități de producție, 600, 1 000 și 1 500 t/zi, rezultă prețurile de cost din tabela 2.

Ceea ce se desprinde net din aceste valori este faptul că influența capacității de producție asupra prețului de cost este extrem de redusă la capacități de producție de peste 1 000 t/zi.

În condițiile specifice din S U A , în care cea mai mare parte a amoniacului produs se utilizează ca atare, sub formă de îngrășămînt și se aplică numai primăvara în decursul unei singure luni, depozitarea producției rezultate în celelalte unsprezece luni ale anului și transportul amoniacului de la producător la consumator face ca prețul de achiziție al amoniacului lichefiat

**Tabela 2**

| Capacitate de producție t/zi | 600 | 1 000 | 1 500 |
|---|---|---|---|
| Prețul de cost al instalației, $ | 12 000 000 | 15 000 000 | 22 000 000 |
| Sistemul de comprimare | Compresor centrifugal acționat cu o turbină cu abur | | |
| Cheltuieli zilnice, $ | | | |
| Gaze naturale | 6 120 | 10 200 | 15 300 |
| Combustibil | 4 212 | 6 900 | 10 356 |
| Energie electrică | 26 | 46 | 68 |
| Apă de răcire | 810 | 1 350 | 2 025 |
| Apă proaspătă | 74 | 123 | 184 |
| Catalizatori și chimicale | 350 | 580 | 870 |
| Manoperă | 240 | 240 | 688 |
| Întreținere | 712 | 944 | 1 330 |
| Cheltuieli indirecte | 3 913 | 5 192 | 7 300 |
| Total cheltuieli zilnice | 16 457 | 25 575 | 37 721 |
| Prețul de cost/t amoniac | 27,43 | 25,58 | 25,15 |

la consumator să ajungă la 105—115 $/t, față de 20—28 $/t cît revine în momentul cînd rezultă din fabricație.

Întrucît în eficiența economică rezultată din utilizarea amoniacului ca îngrășămînt nu se poate lua în considerare decît prețul de revenire al tonei de amoniac aplicată în sol, și care este de 4—5 ori mai mare decît prețul de cost, în prezent se studiază posibilitățile de reducere a cheltuielilor de depozitare și transport, care au o pondere mai mare decît cele legate de fabricația propriu-zisă. În această compoziție a structurii prețului de cost al amoniacului la cumpărător, influența capacității de producție asupra prețului de cost al tonei de amoniac rezultată din fabricație este foarte mică, o serie de specialiști apreciind că, în condițiile actuale, instalațiile cu capacități de producție de 600 t/zi și chiar mai mici nu sînt periclitate din punctul de vedere al competitivității, singura problemă importantă pentru instalațiile cu capacități mici fiind cea a amplasamentului acestora. În condițiile arătate, amplasarea unor instalații cu capacități mici, în mijlocul unor zone agricole, care să permită desfacerea producției la distanțe mici, apare pentru cumpărător mai avantajoasă chiar decît achiziționarea amoniacului de la uzine cu capacități mari, amplasate la distanțe mari.

Deși în cazul îngrășămintelor solide influența amplasării uzinelor față de punctele de consum nu este de același ordin de mărime ca în cazul amoniacului, la care depozitarea implică cheltuieli serioase pentru menținerea lui continuă la temperaturi coborîte, ea nu este lipsită de importanță.

O altă problemă de perspectivă legată de industria amoniacului este cea a obținerii acestuia în condiții cît mai economice, economisind hidrocarburi. În acest sens, utilizarea gazelor de furnale în care fonta se obține cu ajutorul oxigenului constituie o materie primă practic gratuită pentru obținerea amoniacului.

Dintr-o serie de studii publicate recent, rezultă, de exemplu, că în Franța, într-o singură lună a anului 1964, la o producție de fontă de 1,2 mil. t, dacă această cantitate ar fi fost obținută integral în furnale cu oxigen, ar fi rezultat, fără nici un consum suplimentar de cocs, o producție de amoniac de peste 700 000 t lunar. Utilizarea gazelor de furnal la marile centre siderurgice ale lumii ar putea constitui o sursă gratuită de materii prime pentru zeci de milioane de tone de amoniac anual, pentru care prețul

de cost al acestuia s-ar reduce numai la cheltuielile de exploatare ale instalațiilor și la acoperirea cheltuielilor de amortizare. Prețul de cost al materiilor prime, care reprezintă între 25 și 40% din prețul de cost al amoniacului, nu este inclus. În perspectivă se întrevede o largă colaborare între industria siderurgică și cea a azotului, mai ales în regiunile în care industria siderurgică se dezvoltă pe baze moderne.

**Producția mondială de acid sulfuric** a atins, în anul 1967, 80,37 mil. t, exprimat în acid sulfuric 100%, ceea ce reprezintă o creștere de 2% față de anul 1966. Din această producție, 21,289 mil. t, respectiv 26,5%, a fost realizată în țările din vestul Europei, 27,149 mil. t, respectiv 33,8%, în țările Americii de Nord, 1,941 mil. t, respectiv 2,4% în țările Americii de Sud, 8,038 mil. t, respectiv 10%, în Asia, 2,284 mil. t, respectiv 2,84%, în Africa și 2,456 mil. t, respectiv 3%, în Oceania.

În Europa, creșterea producției în anul 1967 a fost diferită de la o țară la alta. Astfel, în Norvegia producția de acid sulfuric a crescut cu 55%, în Irlanda a crescut cu 28%, iar în Finlanda cu 16%.

Creșteri similare de producție s-au înregistrat și în Olanda (18%) și în Belgia (12%). În Anglia și R. F. a Germaniei, creșterea producției de acid sulfuric în anul 1967 a fost de numai 4%. Dintre țările vest-europene, numai patru realizează o producție anuală de peste 3 mil. t fiecare, și anume: R. F. a Germaniei (3,77 mil. t), Franța (3,143 mil. t), Italia (3,515 mil. t) și Anglia (3,234 mil. t). Nici o țară din vestul Europei nu dispune de capacități de producție între 2 și 3 mil. t, iar țările care produc între 1 și 2 mil. t sînt: Belgia (1,542 mil. t), Olanda (1,248 mil. t) și Spania (1,783 mil. t), restul țărilor vest-europene producînd fiecare sub un milion de tone.

În Africa, creșterea producției de acid sulfuric în anul 1967 s-a remarcat atît în nordul continentului — în Maroc și Tunisia —, cît și în sudul continentului, producția de acid sulfuric a Republicii Sud-Africane depășind în anul 1967 1 mil. t.

Se remarcă faptul că în Africa industria acidului sulfuric are doi consumatori importanți, și anume industria de îngrășăminte și industria metalurgică în plină dezvoltare, aceasta din urmă consumînd singură peste 24% din cantitatea de acid sulfuric produsă.

În Asia, în anul 1967 s-a remarcat un spor de producție de 28% în India, care a atins un nivel de producție de 850 000 t. În Japonia, producția de acid sulfuric a atins 6,28 mil. t, marcînd o creștere de 4%.

În Australia, producția de acid sulfuric a crescut cu 6%, la 2,02 mil. t.

Dintre țările Americii de Nord, Canada a marcat o creștere a producției de acid sulfuric cu 8%, în timp ce în S.U.A. producția de acid sulfuric a marcat în anul 1967 o scădere de 1%. Dintre țările Americii Centrale și Americii de Sud, creșteri de producție s-au remarcat în Mexic și în Brazilia.

În dezvoltarea producției de acid sulfuric în perspectivă apare din ce în ce mai acută necesitatea purificării atmosferei de bioxidul de sulf rezultat din arderea combustibililor cu sulf și din prelucrarea sulfurilor metalelor neferoase, care constituie o importantă bază de materii prime pentru acidul sulfuric. Purificarea atmosferei constituie și o necesitate de igienă socială. După o statistică oficială a departamentului sănătății din S.U.A., emisia vaporilor de bioxid de sulf pe teritoriul Statelor Unite reprezenta, în anul 1963, 24 mil. t bioxid de sulf, echivalent cu o cantitate de 40 mil. t acid sulfuric. Această cantitate repartizată la teritoriul S.U.A. de 8 mil. km² duce la concluzia că, în fiecare an, pe fiecare hectar din S.U.A., cad 50 kg acid sulfuric. La nivelul anului 1990 se apreciază că pe fiecare hectar de pe teritoriul Statelor Unite vor cădea 125 kg de acid sulfuric provenit din poluarea atmosferei cu bioxid de sulf.

Cantități importante de bioxid de sulf poluează atmosfera în toate centrele industriale ale lumii, începînd cu centralele termice și rafinăriile de petrol și terminînd cu instalațiile de prăjire a minereurilor sulfuroase și cu industria acidului sulfuric însăși. Proporția pe care a luat-o în ultimele decenii procesul de industrializare și consumul mereu în creștere de energie a dus la o răspîndire a unor cantități tot mai mari de sulf în atmosferă. Ca urmare a acestei situații, în țările puternic industrializate trebuie extinsă acțiunea de purificare a gazelor industriale și de valorificare a sulfului recuperat sub formă de acid sulfuric. În acest sens, trebuie găsite noi soluții constructive pentru generatoarele de abur, în sensul realizării procesului de combustie sub presiune, pentru a reduce volumul gazelor ce trebuie epurate. În aceste condiții, în gazele arse se poate ajunge la o concentrație în bioxid de sulf similară celei folosite la fabricarea acidului sulfuric, așa încît, în perspectivă, o colaborare strînsă între constructorii de centrale termice și cei de instalații de acid sulfuric poate duce la realizarea unor complexe industriale producătoare de energie și de acid sulfuric, fără ca în acest scop să se consume pirite sau sulf elementar.

Instalații de acid sulfuric ca anexe ale unor alte complexe industriale pot apărea și pe lîngă rafinăriile de petrol sau instalațiile de purificare a unor gaze naturale cu un conținut relativ ridicat în hidrogen sulfurat.

Procedeele de epurare a gazelor reziduale sulfuroase folosite sînt numeroase, majoritatea fiind procedee catalitice. Cele mai noi încearcă să valorifice gazele reziduale cu un conținut cît mai redus de bioxid de sulf. Într-unul din acestea, de exemplu, un amestec de gaze conținînd 0,1—0,5% bioxid de sulf este purificat pînă la un conținut de 10—30 p.p.m.

**Industria chimică mondială** se caracterizează în prezent printr-o spectaculoasă creștere a producției de produse petrochimice. Un exemplu caracteristic acestui proces îl constituie producția mondială de polietilenă, care a crescut în numai 15 ani de peste o sută de ori, de la 30 000 t în anul 1950 la 2 900 000 t în anul 1965. Conform unor previziuni recente, producția mondială de polietilenă va atinge 11—12 mil. t în anul 1975 și respectiv aproximativ 45 mil. t în anul 2000. Studiile efectuate în ultimul timp cu privire la dezvoltarea industriei chimice în deceniile următoare duc la concluzia dezvoltării acestei ramuri în perspectivă într-un ritm și mai susținut. La sfîrșitul acestui secol se apreciază că industria chimică mondială va trebui să satisfacă o populație de circa 6 miliarde de locuitori, ceea ce reprezintă practic dublul populației actuale. În această situație, volumul producției industriei chimice mondiale, care a crescut de la 30,2 miliarde $ în anul 1950 la 85 miliarde $ în anul 1965 și respectiv 108 miliarde $ în anul 1966, va atinge probabil 160 miliarde $ în anul 1975 și circa 1 000 miliarde $ în anul 2 000.

Pînă la începutul acestui secol, materiile prime folosite pe scară largă în industria chimică se limitau la cîteva minerale, la regnul vegetal și la cărbuni. Folosirea țițeiului și a gazelor naturale ca bază de materii prime pentru industria chimică a permis acesteia să realizeze numeroase grupe de produse noi, cu utilizări din cele mai variate și foarte importante pentru dezvoltarea generală a societății, aceste produse ocupînd în prezent ponderea cea mai mare a producției în multe țări cu o industrie chimică dezvoltată.

Astfel, în S.U.A. volumul producției industriei petrochimice reprezintă valoric aproximativ două treimi din volumul producției întregii industrii chimice, deși această subramură a industriei chimice nu are o vechime mai mare de trei decenii. În Europa de vest, industria petrochimică a luat ființă practic acum două decenii, în special în Franța, R. F. a Germaniei și Italia, iar mai tîrziu în Olanda și Belgia. Sumele investite pentru dezvoltarea industriei petrochimice în țările vest-europene ating cinci miliarde de dolari, din care 25% s-au cheltuit în R. F. a Germaniei, 21% în Anglia, 18% în Italia, 17% în Franța, 10% în Olanda și 9% în celelalte țări vest-europene. Volumul producției anuale a industriei chimice, în dolari pe cap de locuitor, în țările din vestul Europei în anul 1965 este următorul, în comparație cu S.U.A.:

| | |
|---|---|
| R. F. a Germaniei | 138 |
| Anglia | 123 |
| Franța | 104 |
| Italia | 101 |
| Belgia | 92 |
| Olanda | 90 |
| Suedia | 74 |
| Norvegia | 72 |
| Danemarca | 50 |
| Spania | 32 |
| S.U.A. | 205 |

O serie de specialiști din vestul Europei apreciază că decalajul actual ce există între nivelul producției din industria chimică din S.U.A. și cel al țărilor vest-europene se va micșora în perspectivă, ca urmare a dezvoltării intense a industriei petrochimice din aceste țări. În acest sens se consideră că, la nivelul anului 1985, producția industriei petrochimice în țările vest-europene va atinge 85 mil. t, depășind în acel an nivelul industriei petrochimice din S.U.A.

Această dezvoltare implică pentru țările din vestul Europei o serie de măsuri deosebit de complexe. Astfel, cu toate progresele înregistrate în ultimii zece ani în aceste țări, cu privire la descoperirea și exploatarea unor zăcăminte de gaze naturale, Europa de vest este lipsită practic de hidrocarburi, extracția acestora reprezentînd în prezent a suta parte din producția mondială de hidrocarburi. O altă problemă, de asemenea, dificil de rezolvat, constă în creșterea rapidă a necesarului de benzine ușoare în dauna altor fracțiuni, ca urmare a creșterii necesarului de hidrogen, etilenă, propilenă, izopren și hidrocarburi aromatice, care constituie produsele de bază ale industriei petrochimice. La nivelul anului 1967, necesarul de benzină ușoară pentru instalațiile petrochimice din țările vest-europene a atins 30 mil. t, iar pentru anul 1975 se apreciază că acest necesar va spori la circa 120 mil. t. În această situație este probabilă trecerea amoniacului și a metanolului pe gazele naturale din Marea Nordului din Olanda, din Franța și din Sahara, iar în cazul în care instalațiile de piroliză necesare pentru obținerea etilenei vor duce la o supraproducție de propilenă și butadienă, care nu își va putea găsi utilizări, se va recurge la piroliza etanului din gazele naturale, pentru a se obține cantitățile de etilenă suplimentare necesare.

În ceea ce privește hidrocarburile aromatice pentru care benzinele ușoare rămîn practic singura bază de materii prime la volumul de producție solicitat, se apreciază că necesarul acestora va spori de la 1,5 mil. t. în anul 1967 la 3 mil. t. în anul 1970. Progresele recente realizate în hidrodezalchilarea termică permit, totuși să se întrevadă o bază suplimentară de materii prime pentru obținerea benzenului. Aceasta este gazolina rezultată ca subprodus la obținerea etilenei prin piroliză. În S.U.A. s-a pus recent la punct un procedeu nou de hidrodezalchilare a gazolinei, menționată anterior, care prezintă mai mult interes pentru Europa și Japonia decît pentru S.U.A., întrucît în S.U.A. majoritatea cantității de etilenă se obține din etan și propan, și nu din fracțiuni superioare.

Gazolina rezultată ca subprodus la fabricarea etilenei din benzine conține minimum 75% hidrocarburi aromatice, precum și olefine și diolefine.

Înainte de a fi supusă hidrodezalchilării, gazolina este supusă unei hidrogenări selective, în care sînt hidrogenate numai diolefinele, hidrocarburile aromatice și monoolefinele nefiind afectate. Astfel stabilizată gazolina este supusă unei hidrogenări catalitice selective, care acționează numai asupra monoolefinelor, și nu și asupra hidrocarburilor aromatice. Ținînd seama de condițiile de hidrogenare, se apreciază că viața catalizatorului este de circa 10 ani. După hidrogenare, efluentul este introdus în reactorul de hidrodezalchilare, în care hidrocarburile alchilaromatice trec în benzen, iar hidrocarburile nearomatice sînt transformate în fracțiuni ușoare. După răcirea produselor de reacție și separarea fracțiunilor lichide de gaze, benzenul de înaltă puritate se separă de toluen și de alte hidrocarburi aromatice prin distilare. Întreaga instalație este reglată automat pentru condiții optime de funcționare cu ajutorul unui calculator electronic, care modifică continuu temperatura interioară a reactorului de hidrodezalchilare, în funcție de conținutul în hidrocarburi aromatice al gazolinei folosite și de natura acestora.

**Producția mondială de roci fosfatice** a crescut în anul 1968, ca urmare a deschiderii unor noi exploatări și a descoperirii unor zăcăminte noi. În U.R.S.S., care este una din principalele țări producătoare de roci fosfatice, depozitele de apatită din peninsula Kola constituie principala bază de materii prime pentru industria îngrășămintelor fosfatice. În afara acestui zăcămînt, în Estonia a fost descoperit recent un zăcămînt nou de roci fosfatice, ale cărui rezerve sînt apreciate la circa 300 mil. t, care va permite o creștere importantă a producției de roci fosfatice în anii care urmează. În peninsula Kola, în urma deschiderii unor noi exploatări, capacitatea de producție de roci fosfatice va crește de la 18,5 mil. t în anul 1965 la 33,6 mil. t în anul 1970. Paralel cu această dezvoltare se dezvoltă și capacitatea instalațiilor de concentrare a minereului, care va crește de la 7,5 mil. t concentrate de apatită în anul 1965 la 14,5 mil. t în anul 1970. Dintre cele patru centre de exploatare a rocilor fosfatice, una singură este o exploatare la zi, celelalte fiind mine. Cu toate că concentrația în $P_2O_5$ a rocilor brute din zăcămînt a scăzut din anul 1930 pînă în prezent de la 26 la 16—17%, calitatea concentratului de apatită s-a menținut constantă, la un conținut minim de 39,5% $P_2O_5$, iar tehnologia de concentrare s-a îmbunătățit continuu. De asemenea, s-au redus substanțial cheltuielile de exploatare ale minelor, ca urmare a introducerii unor metode perfecționate de exploatare. Trebuie menționat faptul că, datorită poziției geografice, exploatările din zona centrală a peninsulei Kola au loc în condiții meteorologice grele, în sensul că terenul este acoperit cu un strat de zăpadă, care poate atinge înălțimea de 4 m în medie 258 de zile pe an. Organizarea exploatării și a transportului rocilor fosfatice în aceste condiții a impus amenajări, care au implicat soluții tehnice cu totul deosebite.

Cercetările recente privind valorificarea complexă a minereurilor descoperite în regiunea Kovdor au permis elaborarea unei metode de separare magnetică a oxizilor de fier din aceste minereuri și concentrarea ulterioară a sterilului de la 13,6% $P_2O_5$ la 35% $P_2O_5$. Paralel cu aceste lucrări, Institutul Ghiproruda din Leningrad a elaborat o metodă de concentrare a rocilor fosfatice cu un continut mai mic de 12% $P_2O_5$, care se poate aplica la un nou zăcămînt, avînd o grosime de peste 100 m, conținînd apatită și nefelină. Prin rezultatele obținute în tehnologia de concentrare a zăcămintelor de fosfați recent descoperite se apreciază că peninsula Kola dispune de rezerve de roci fosfatice pentru circa 80 de ani, la un nivel de exploatare de 16—18 mil. t anual.

În S.U.A., creșterea capacității de exploatare a rocilor fosfatice în anul 1968 a fost de numai 1,8 mil. t, față de 7,5 mil. t, cît a reprezentat sporul de capacitate din anul 1967. Acest spor relativ redus din anul 1968 este determinat de neutilizarea integrală a capacităților existente și de stocurile mari de roci fosfatice acumulate de diversele mine. În perspectivă nu se întrevede deschiderea de noi mine sau extinderea capacității minelor existente.

În Africa de Nord, sînt de menționat lucrările complexului minier de la Ben Guerir din Maroc, care va intra în funcțiune în cea de-a doua jumătate a anului 1970 și va atinge o producție de 2 mil. t/an în anul 1972 și respectiv 3 mil. t/an în anul 1975. În anul 1969 se prevede deschiderea unei mine la Sidi Daoui Sud, cu o capacitate anuală de producție de 4 mil. t, și extinderea exploatărilor de la Yousoufia cu 1 mil. t anual.

În Sahara Spaniolă se preconizează deschiderea unor exploatări cu o capacitate de 1 mil. t în anul 1971, care urmează să crească treptat pînă la 10 mil. t pînă în anul 1980.

Dezvoltări de proporții mai mici se preconizează a se realiza în cursul anului 1969 în Africa de Sud și în Senegal. În Tunisia și în Algeria sînt prevăzute importante dezvoltări de exploatări de roci fosfatice în cadrul planurilor de lungă durată cu ajutorul unor utilaje și agregate livrate de țările socialiste în schimbul rocilor fosfatice. Într-o situație similară se află și minele de roci fosfatice din R.A.U. și Siria. În Arabia Saudită s-au descoperit recent noi zăcăminte în regiunea Turafy, ale căror rezerve sînt estimate la 100 mil. t. Posibilitățile de exploatare ale acestui zăcămînt sînt în studiu. Dintre țările Americii de Sud, singura în care există perspective de dezvoltare a zăcămintelor de roci fosfatice este Peru, unde se studiază posibilitatea exploatării zăcămintelor din deșertul Sechura, la un nivel de 2—3 mil. t anual.

În studiile de perspectivă se apreciază că prin exploatarea zăcămintelor din Sahara și din Peru, la nivelul de producție preconizat. producția de roci fosfatice va spori în perioada anilor 1971—1975 în așa măsură, încît nu toate capacitățile de producție existente vor fi integral utilizate.

**În industria chimică sînt de semnalat următoarele progrese** în domeniul tehnologiei:

— Un procedeu continuu pentru fabricarea poliesterilor, realizat de Vickers-Zimmer într-o instalație recent pusă în funcțiune în Taiwan. Dimetiltereftalatul topit într-un vas încălzit cu abur este introdus într-un vas de amestec, în care este amestecat cu etilenglicolul și catalizatorul într-un raport molar de 1:1:7, la temperatura de 160—180°C. Parametrii care trebuie urmăriți și respectați cu strictețe sînt raportul molar, temperatura de policondensare și durata menținerii masei de reacție la temperatura de lucru.Transesterificarea durează patru ore, la o temperatură finală de 254°C. Policondensarea are loc în continuare în două reactoare montate în serie, pentru obținerea de filamente. Firele industriale necesare industriei anvelopelor necesită un al treilea reactor. Primele două reactoare lucrează la presiunile de 15—25 și respectiv 0,5—1 at. Polimerul rezultat în stare topită este trimis la o instalație de filare cu cuvă, de asemenea, recent pusă la punct.

— Fabricarea acrilonitrilului din propilenă și amoniac prin procedeul Montecatini a atins faza industrială, prin punerea în funcțiune a unei instalații cu o capacitate de 40 000 t/an în Italia. Conform datelor publicate, prețul de cost al materiilor prime pe kilogram de acrilonitril revine la o treime în cazul

procedeului menționat, în comparație cu procedeele convenționale, care pornesc de la acetilenă și acid cianhidric. Drept catalizator, în noua instalație se folosește un amestec ternar conținînd telur, ceriu și molibden, depuși în proporție de 20—30% pe un suport de bioxid de siliciu, cu o mare suprafață specifică. În raport cu propilena introdusă în reacție, în procedeul Montecatini se obțin randamente de 70—75%. Restul de 25—30% din propilena introdusă este transformat în oxid de carbon, acid cianhidric și acetonitril.

— O instalație de amoniac de 1 500 t/zi pusă recent în funcțiune în S.U.A. a realizat un grad înalt de recuperare a căldurii. În această instalație, gazele naturale sînt supuse unui proces de reformare cu abur la 35 at. Pentru îmbunătățirea randamentului compresoarelor, gazele sînt trecute printr-un al doilea reformer, printr-un convertizor de oxid de carbon, printr-o secție de eliminare a bioxidului de carbon și printr-un generator de abur. Apoi, gazul de sinteză este introdus în compresorul centrifugal la presiunea de 28 at, de unde iese la presiunea de 225 at. Compresorul este antrenat de turbine cu gaze și cu aburi. Reactorul de sinteză a amoniacului este prevăzut cu curgere radială, întrucît aceasta duce la o pierdere de presiune de numai 0,5 at, față de 21 at cît se realizează în reactoarele tubulare. O economie suplimentară de căldură este realizată prin uscarea gazului de sinteză înainte de intrarea acestuia în coloana de sinteză. O parte din bioxidul de carbon, care se elimină în prezent, va fi în viitor utilizată ca agent de răcire. Se prevede, de asemenea, recuperarea hidrogenului în scopuri criogenice.

— Instalațiile de sulfonare existente ale fabricilor de detergenți pot fi utilizate fără modificări la fabricarea unor noi detergenți pe bază de olefine sulfonate, pe baza unor cercetări efectuate în Israel. Sulfonații obținuți pot fi transformați direct în săruri de etanolamine. Noii detergenți conțin cantități minime de disulfonați. Grupele sulfonice adiționale nu au alt scop decît acela de creștere a solubilității sărurilor de sodiu.

— O nouă metodă de oxidare directă a hidrocarburilor aromatice la anhidridele corespunzătoare a fost recent pusă la punct la nivel de laborator în S.U.A. Reacția decurge la presiunea atmosferică, la temperaturi între 138 și 140°C, prin barbotare de oxigen în masa de hidrocarburi, în prezență de catalizatori de tipul 2-etilhexanoatului de cobalt, în proporție de 100 părți la un milion, față de cantitatea de hidrocarburi supusă oxidării. La oxidarea *o*-, *m*- sau *p*-xilenului prin această metodă se obțin anhidridele corespunzătoare, cu randamente pînă la 20% din cele teoretice, obținîndu-se în paralel și acizii bibazici corespunzători ca subproduse.

— Un nou procedeu de copolimerizare în soluție a butadienei cu stirenul folosind catalizatori de alchililitiu duce la obținerea unor cauciucuri superioare celor obținute prin polimerizarea în emulsie a stirenului cu butadiena. Polimerii obținuți prin noul procedeu prezintă o largă distribuție a greutății moleculare, fără să conțină polimeri cu greutăți moleculare mici. Cauciucurile obținute au o rezistență superioară la abraziune, fără ca rezistența la tracțiune să fie diminuată.

— Un nou adeziv pentru fabricarea anvelopelor cu fibre poliesterice care asigură o bună aderență a rețelelor cord confecționate din poliesteri de latexul de cauciuc a fost realizat recent în Canada. Cu ajutorul acestui adeziv, tehnologia de fabricare a anvelopelor se reduce atît ca durată, cît și ca număr de operații. Noul produs, obținut prin condensarea trialilcianuratului cu rezorcină și formaldehidă, este adăugat latexului folosit pînă în prezent ca adeziv, obținut din rezorcină și formaldehidă.

— Un nou procedeu de alchilare a izobutanului cu olefine constă din condensarea acestora în prezența acidului sulfuric de 99%, cu formarea de hidrocarburi cu cifră octanică ridicată. Structura produselor rezultate este influențată și de durata de contact a reactanților, în sensul că la durate scurte se formează produse mai puțin dorite, ca dimetilhexan, în timp ce la durate de contact mai mari se obțin produse mai utile, de exemplu, trimetilpentan.

**Industria de materiale plastice** este în prezent subramura industriei chimice care prezintă pe plan mondial indicele cel mai mare de creștere a producției. În anul 1968, nivelul producției acestei industrii a atins 18 mil. t, iar în ultimele două decenii producția de materiale plastice s-a dublat aproape la fiecare cinci ani. Un loc din ce în ce mai important în consumul de materiale plastice îl ocupă în ultimii ani industria construcțiilor și a mobilelor. Astfel, în R. F. a Germaniei aceste sectoare consumă peste 30% din producția de materiale plastice.

În ultimii ani, în țările din vestul Europei se remarcă o tendință tot mai fermă de penetrație a capitalului nord-american în industria materialelor plastice. În prezent, peste 20 de societăți americane își desfășoară activitatea în aceste țări, în mod deosebit pentru instalațiile de obținere a polietilenei de înaltă presiune și de joasă presiune. Pentru aceasta din urmă, de exemplu, circa 34% din capacitatea instalată în țările din vestul Europei folosește procedeul Phillips. În ceea ce privește instalațiile de polistiren, în aceleași țări, circa 20% din capacitatea acestora se află sub control nord-american. O influență mai slabă se observă la instalațiile de obținere a policlorurii de vinil, la care numai 1% din capacitatea instalată în țările vest-europene se află sub control american.

Studiile efectuate recent, cu privire la perspectiva materialelor plastice în țările Europei de vest, au dus la concluzia că nivelul producției acestora va atinge 20 mil. t în anul 1980, ceea ce va duce la o creștere a consumului pe cap de locuitor de la 19 la 48 kg. Cele trei principale materiale plastice, și anume policlorura de vinil, polistirenul și poliolefinele, vor cunoaște indicii cei mai mari de creștere a producției, ponderea acestora în producția totală de materiale plastice fiind estimată la 60% în anul 1980, față de 50% în anul 1967.

O analiză mai profundă a dinamicii de perspectivă pe sortimente duce la concluzia că poliolefinele vor cunoaște un indice de creștere mai mare în ultimii 12 ani decît policlorura de vinil și polistirenul, iar dintre poliolefine polietilena de înaltă presiune va cunoaște un indice de creștere superior, în comparație cu polietilena de joasă presiune și polipropilena.

La nivelul anului 1980 se apreciază că, în țările din vestul Europei, consumul de polietilenă de înaltă presiune va atinge 3,5 mil. t, iar cel de polietilenă de joasă presiune 1,5 mil. t. În același an, consumul estimat de polipropilenă este de 1,2 mil. t, față de 140 000 t în anul 1967.

Policlorura de vinil se apreciază că va rămîne în continuare în următorii 12 ani polimerul de cel mai mare tonaj. Consumul de policlorură de vinil se estimează a crește de la 1,5 mil. t în anul 1967 la 4 mil. t în anul 1980.

În ceea ce privește polistirenul, nivelul consumului este apreciat a crește de la 480 000 t în anul 1967 la 1,3 mil. t în anul 1980.

La acest consum mai trebuie adăugate încă 700 000 t pentru copolimeri, așa încît necesarul de stiren al acestor țări la nivelul anului 1980 este estimat la 2 000 000 t.

În perspectivă se prevede extinderea utilizării materialelor plastice armate ca înlocuitori ai lemnului, oțelului și aluminiului pe scară largă în industria mobilei, la confecționarea caroseriilor și în construcția de mașini.

De asemenea, se prevede extinderea aplicării de materiale plastice pe foi metalice, pentru îmbunătățirea rezistenței la coroziune a acestora în construcția de utilaje pentru industria chimică și alimentară, precum și în construcții.

Un alt domeniu de dezvoltare în perspectivă este cel al materialelor plastice metalizate nu numai în scopuri decorative, ci și în industria electrotehnică.

În sfîrșit, un consumator important de materiale plastice în perspectivă este industria ambalajelor și în special a buteliilor, care se apreciază că vor înlocui în mare măsură buteliile de sticlă, în condiții economice avantajoase, fără să necesite recuperarea acestora, fapt care constituie o simplificare deosebită în industria alimentară din punctul de vedere al transportului și depozitării. Din acest punct de vedere, un prim pas a fost făcut prin realizarea unor butelii pentru bere, ulei vegetal, lapte și alte produse.

Din studiile de perspectivă efectuate recent a rezultat că producția mondială de materiale plastice va atinge în volum în anul 1983 producția mondială de oțel, respectiv 120 mil. m³. În anul 2 000 se apreciază că producția mondială de materiale plastice va reprezenta un volum de 1,5 miliarde m³, respectiv de peste cinci ori volumul producției de oțel din acea perioadă, estimat la 287 mil. m³.

Din studiile demografice de perspectivă rezultă că populația globului se va dubla pînă la sfîrșitul acestui secol și că necesarul de materii prime, respectiv metale, produse naturale și sintetice va fi de circa 20 de ori mai mare decît cel actual. În prezent, din consumul total de materii prime naturale și sintetice al omenirii, metalele reprezintă circa 60%, iar produsele sintetice, respectiv materialele plastice, filmele sintetice și cauciucurile sintetice reprezintă circa 22% din acest consum. La nivelul anului 2000 se apreciază că metalele vor reprezenta numai 19% din necesarul de materii prime al omenirii, în timp ce produsele sintetice vor reprezenta circa 78% din acest necesar.

★ ★ ★

Fabrica de amoniac de la Borger-Texas, construită de firma Kellogg, a început să producă, după 11 luni de la începerea construcției. Capacitatea instalației de 1 000 t/zi amoniac pe o singură linie o situează printre cele mai mari fabrici de amoniac, fiind a 23-a unitate de acest gen construită de această firmă.
Amoniacul s-a obținut după 12 zile de la introducerea gazului natural în instalație, iar după încă 7 zile s-a atins capacitatea proiectată.
Pe baza experienței cîștigate, firma Kellogg afirmă că timpul maxim de punere în funcțiune a instalațiilor de 330 000 t/an amoniac este de 25 de zile, iar pentru atingerea capacității de 43 de zile.
Produsul finit este distribuit la consumatorii din statele Kansas, Nebraska și Iowa printr-o conductă.

★

În Japonia, la Chiba, este în construcție o fabrică de metanol cu o capacitate de 264 000 t/an. Instalația va lucra după procedeul C.P.I. de presiune medie, gazele de sinteză obținîndu-se prin reformare catalitică. Darea în funcțiune este prevăzută pentru jumătatea anului 1970.

★

De curînd a fost semnat un contract între firma S.A.I. și Humphreys privind construirea în Scoția, a unei fabrici de acid azotic. Capacitatea instalației va fi de 82 500 t/an acid azotic cu 65%, după procedeul Stamicarbon de presiune înaltă cu un singur turn de absorbție cu talere perforate. Investițiile se ridică la 750 000 £, intrarea în producție fiind prevăzută pentru anul 1970.

★

O nouă instalație privind obținerea cianurii de sodiu, folosind acidul cianhidric ca subprodus la fabricarea acrilonitrilului, este în construcție în Japonia. Capacitatea de producție va fi de 9 000 t/an și va lucra după procedeul pus la punct de Nippon Soda, care își va dubla astfel producția. Darea în funcțiune este prevăzută pentru luna iulie 1969.

★

Power-Gas construiește cea de-a doua mare fabrică de metanol, de capacitate 330 000 t/an, după procedeul I.C.I. de presiune joasă. Darea în folosință este prevăzută pentru jumătatea anului 1970. Investițiile se cifrează la 12 mil.
Datorită reducerii presiunii de lucru de la 300 la 50 atm, se realizează economii la prețul de cost de circa, 5$/t.

★

Un nou procedeu privind recuperarea sulfului din minereurile sărace utilizînd ca solvent hidrocarburile clorurate a fost pus la punct de Societatea Catalano. Minereul este mai întîi măcinat, apoi introdus într-un rezervor împreună cu solventul și menținut la temperatură înaltă. Suspensia din acest bazin este trecută într-un extractor în contracurent. Sulful elementar este recuperat sub formă de granule, topitură sau cristalin, iar solventul prin evaporare. Încercările de pilot s-au făcut pe minereuri cu 22—25% sulf. Se pot folosi, de asemenea, minereuri cu 7% sulf, cărora li se aplică o flotare prealabilă.
Pe baza lucrărilor efectuate s-a constatat că folosind material cu 20% sulf, investiția specifică este de numai 3 $/t/an, iar pierderile de solvent de 1 $/t de sulf. Randamentul ajunge la 99,6%, iar prețul de cost este de 6—8 $/t. Produsul finit este liber de arsen, seleniu, telur și halogeni. Pot fi folosiți și alți solvenți, ca, de exemplu, metilizobutilcarbinolul. Firmele Dorr-Ooiver și G.A.I. proiectează o instalație după acest procedeu.

★

Cea mai mare conductă de amoniac anhidru de 2 200 mile va fi dată în exploatare la jumătatea anului 1969 și va lega fabrica de la Gulf Coast cu trei state: Illinois, Wisconsin și Iowa. De asemenea va alimenta și fabrica de îngrășăminte de la Donaldsonville. Investițiile s-au ridicat la 65 mil. $.

★

Întreprinderea Technoimport din Sofia a semnat un contract cu Humphreys-Glasgow privind construirea la Varna a unui mare complex de îngrășăminte ce va produce peste 1 mil. t/an îngrășăminte foarte concentrate. Valoarea totală a contractului este de aproximativ 40 mil $. Firma este responsabilă cu proiectarea, ingineria și echipamentul necesar fabricii de amoniac de capacitate 630 t/zi și cea de sulfat de amoniu de 850 t/zi.
La obținerea sulfatului de amoniu ca materie primă se va folosi gipsul, fără a mai fi nevoie astfel de sulf sau acid sulfuric.

★

Intreprinderea Chempol din R. S. Cehoslovacă, în colaborare cu Lachema, a semnat un contract cu Soiuzchimexport-Moskva privind livrarea în acest an de reactivi chimici în valoare de 400 000 ruble, iar în anul următor de 4,5 mil. ruble.

★

La Wiesbaden a intrat în funcțiune o nouă fabrică de obținere a 12 000 t/an detergenți anionici biodegradabili de tip sodiu alcansulfonați. Produsul se va folosi la început la obținerea detergenților lichizi.
Procedeul se bazează pe sulfoxidarea cu raze $\gamma$ a n-parafinelor $C_{14}$ — $C_{17}$.

★

La Lavera lîngă Marsilia, a intrat în funcțiune încă din luna septembrie 1968 fabrica de 50 000 t/an produse oxo, și anume: butiraldehidă, butanol și 2-etilhexanol.
Know — how privind conversia butiraldehidei în etilhexanol a fost cumpărat de la Melle Bezons.

★

De curînd a fost semnat un acord între firma Heurty și întreprinderile poloneze privind cuptoarele de tratament termic al oțelurilor. Aceasta va pune la dispoziție tehnicienilor polonezi cunoștințele și mijloacele de calcul, precum și oțelurile speciale. În acest fel vor putea fi rezolvate, pentru industria națională poloneză, o serie de probleme nerealizate pînă în prezent. În acest sens s-au semnat deja trei contracte, cu o valoare globală de 8 mil. franci.

★

Societatea Québec construiește în Canada, lîngă Montreal, o importantă uzină pentru lichefierea gazelor naturale. Aceasta va consta 5 mil. $, are o capacitate de lichefiere de 285 715 $m^3$ gaz natural pe zi și dispune de un rezervor de depozitare a lichidului echivalent cu 28 571 500 $m^3$. Fabrica este considerată cea mai mare din Canada.

★

De curînd a fost dată în exploatare conducta pentru transportul etilenei, construită în R. F. a Germaniei pentru a lega Kelsterbach-pe-Main cu Wesseling-pe-Cologne. Lungimea acesteia este de 153 km și a costat 45 mil. mărci. În acest fel, s-a făcut legătura între localitățile care produc etilenă și cele care consumă. Conducta este formată din țevi de 250 mm diametru, sudate între ele pe întreaga lungime. Presiunea maximă de regim este de 42 atm, dar a fost controlată la 95 atm. Conducta este protejată împotriva coroziunii cu două acoperiri Hostalen, polietilenă de presiune joasă. În zona de trecere a rîurilor Rhin, Lahn și Main, conducta este formată, pentru securitate, din două țevi concentrice. Un sistem automat transmite în permanență la centrul de distribuție al firmei Hoechst temperatura, volumul, presiunea, măsurate în diverse puncte.

★

După cinci ani de la inaugurarea primei rafinării de la Stigsnacs-Danemarca, o nouă instalație a fost pusă în funcțiune, astfel că producția s-a dublat, ajungînd la 11 130 000 l/zi produs finit, care alimentează Țările Scandinave cu carburanți, motorină Diesel, uleiuri ușoare și grele și gaze îmbuteliate.
Construcția dată în funcțiune cuprinde:
— o instalație de distilare — 5 500 000 l/zi;
— o instalație de desulfurare a produselor nafta — 2 020 000 l/zi;
— o instalație de fracționare a produselor nafta;
— o unitate de desulfurare a gazelor petroliere — 1 200 000 l/zi;
— o unitate de tratare a apei — 1 900 000 l/zi.

★

Firma Chemico a anunţat că a pus în funcţiune una dintre cele mai mari fabrici de metanol. Aceasta are o capacitate de 800 t/zi şi este situată la Geismar — Statele Unite.
Instalaţia lucrează după procedeul de înaltă presiune şi este astfel concepută încît să poată utiliza diverse materii prime, ca, de exemplu, acetilenă reziduală sau gaze naturale reformate. Întreaga fabrică este automatizată.

★

În R. P. Ungară, la Visonta, s-a terminat construcţia primului turn de răcire sistem Heller-Forgo. Aceasta are o înălţime de 112 m şi un diametru de 50 m şi a fost construit prin sistemul cu cofraj glisant. Această construcţie imensă face parte din sistemul de răcire al primului bloc de 100 MW al centralei termice Gagarin. Sistemul de refrigerare Heller-Forgo permite utilizarea apei o dată folosite la centrala termică, lucru foarte important pentru regiunile sărace în apă.

★

Un nou procedeu pentru obţinerea acidului tereftalic, materie primă importantă la fabricarea fibrelor poliesterice, a fost pus la punct în Japonia de firma Teijin. Datorită noii tehnici, se poate realiza acid tereftalic de înaltă puritate, pe o cale simplă, folosind ca materie primă paraxilenul. Caracteristicile esenţiale ale procesului sînt următoarele:

— oxidarea cu aer într-o singură fază, la presiune şi temperatură relativ joase;
— randament ridicat în acid, cu subproduse în cantitate mică;
— instalaţie de fabricaţie simplificată;
— preţ de cost scăzut.

★

Uzina Aloca din Rotterdam, a cărei construcţie a durat un an şi jumătate, a început să producă un nou material refractar pentru industria metalurgică şi chimică: alumina tabulară. Aceasta constă din oxid de aluminiu sinterizat la temperatură ridicată, sub formă de cristale tabletă. Marea puritate şi inerţia chimică a acestui material permit utilizarea la confecţionarea reactoarelor petrochimice.

★

Noul procedeu introdus la scară industrială de firma Imperial Chemical Indust., pentru producerea alcoolului metilic la 50 atm în loc de 200 sau 300 atm în procedeul obişnuit, permite economii la investiţii de 600 000 $ pentru o instalaţie de 300 t/zi şi 6,5 $/t la preţul de cost. Aceasta se datoreşte în mare parte consumului de energie de numai 40% faţă de procedeul de presiune înaltă, datorită utilizării compresoarelor centrifugale activate de aburul recuperat în instalaţie. Procedeul la presiune joasă necesită un catalizator mai activ decît cel utilizat obişnuit pe bază de zinc-crom. După şase ani de cercetare, I.C.I. a pus la punct un nou catalizator pe bază de cupru, obţinut sub formă de pastile.

★

În S.U.A., la Plaquemine, firma Power-Gas a proiectat şi construieşte cea mai mare fabrică de alcool metilic, cu o capacitate de 1 000 t/zi pe o singură linie. Aceasta va costa mai mult de 12 mil. $ şi aplică procedeul I.C.I. de presiune joasă cu catalizator pe bază de cupru, care elimină reacţia de metanizare.

★

Un nou compus cu fluor utilizat la fabricarea pastei de dinţi a fost experimentat cu succes şi trecut în producţia industrială. Rezultatele obţinute în diferite clinici au arătat că acesta — monofluorofosfatul de sodiu — este cu 27% mai activ în combaterea cariilor dentare decît fluorura stanoasă utilizată în prezent.

★

În Brazilia, în apropierea localităţii Santos, a început fabricarea acidului fosforic prin atacul rocii fosfatice cu acid clorhidric. Capacitatea de producţie este de 50 t/zi ($P_2O_5$) fie ca acid produs alimentar, fie ca îngrăşământ. Procedeul aplicat este cel al Societăţii israeliene I.M.I., bazat pe extracţia lichid-lichid cu solvenţi organici. Ingineria a fost realizată de firma Krebs.

★

În Finlanda, la Oulu, se construieşte o instalaţie pentru fabricarea cloratului de sodiu utilizat în industria hîrtiei, de capacitate 8 000 t/an, putînd ajunge la 10 000 t/an. Aceasta va lucra după procedeul pus la punct de Societatea Krebs şi foloseşte celula de tip N.C. 12 cu electrozi de titan activat. Noua celulă permite realizarea de economii apreciabile în comparaţie cu celulele clasice, consumul de energie fiind cu 20% mai mic, iar durata electrozilor substanţial mărită.

★

În Uniunea Sovietică, la Sterlitamek, a început să producă o instalaţie de 6 000 t/an etilendiamină. Fabrica a fost construită de Societatea Montecatini.

★

Firma Nora Italia, în colaborare cu Diamond, au pus la punct prin cooperare, un nou tip de electrod utilizabil la celulele cu mercur sau cu diafragmă, care permite reducerea substanţială a preţului de cost al clorului şi al altor produse, ca, de exemplu: apa oxigenată, cloraţii şi percloraţii sau a clorului prin electroliza acidului clorhidric. Electrodul, denumit „dimensional stabil", este din titan, acoperit cu un strat de pămînturi rare şi se fabrică atît în Italia, la Milano, cît şi în S.U.A.

★

Cea de-a doua instalaţie pentru obţinerea butadienei după procedeul B A S F de extracţie cu N-metilpirolidonă a fost dată în funcţiune în Anglia. Se pare că preţul de cost al produsului este cel mai scăzut, realizat în unităţile construite în ultima vreme.

★

La Umbogintwini — Africa de Sud, se va pune curînd în funcţiune cea mai mare fabrică de uree din lume de capacitate 170 000 t/an pe o singură linie, după procedeul Stamicarbon. Procedeul aplicat utilizează cristalizoare speciale cu agitare, care permit scăderea biuretului la maximum 0,3%.

★

În S.U.A., firma Pechiney va construi, la Frederick County o uzină de aluminiu de capacitate 225 000 t/an, pe trei linii de fabricaţie, prevăzută a intra în producţie în anul 1970.
Consumul de energie electrică este de 14,5 kWh/kg, faţă de 18 kWh/kg, valoare care se realizează curent în S.U.A.

△ △ △

## CHIMIE FIZICĂ, CINETICĂ, CATALIZĂ

**Separarea sistemelor dietilbenzen-etilstiren-divinilbenzen-difenilamină.** Separarea catalizatului de dehidrogenare a dietilbenzenului prin distilare extractivă cu difenilamină prezintă unele avantaje față de rectificarea în vid, difenilamina fiind și inhibitor de polimerizare. Se prezintă date asupra solubilității difenilaminei în sistemele respective și a volatilității relative a componenților în amestecuri reale, precum și asupra proprietăților de inhibare ale difenilaminei.

Feldman, I. N., Rostunov, V. F., Paskov, A. B. și Barboi V. M., Him. Promîsl., nr. 12, dec. 1968, p. 891–893.

**Viscozitățile substanțelor peliculogene și două noi aparate.** Se tratează importanța determinărilor de viscozitate și principalele caracteristici ale substanțelor peliculogene legat de aplicarea lacurilor de diferite consistențe. La aplicarea cu ajutorul pensulei se pot lua în considerare viteze de forfecare de ordinul 5 000–10 000 s cărora le corespund tensiuni de forfecare cuprinse între $10^4$ și $10^5$ dyn/cm²; după aplicarea stratului de bază se pot obține tensiuni de forfecare de numai 1–10 dyn/cm². Pentru fiecare din aceste două cazuri s-a pus la punct un anumit viscozimetru. Se discută istoricul și teoria celor două aparate.

Fink-Jensen, P., Farbe Lack, **74**, nr. 12, dec. 1968, p. 1 185–1 191.

**Comportarea la expansiune și contracție a unui jet nenewtonian.** Se prezintă analiza comportării la expansiune – contracție a unui jet laminar nenewtonian. Lucrarea continuă analiza anterioară (vezi Chem Eng. Sci. **21**, 1966), prin caracterizarea fenomenului cu ajutorul vitezei de alunecare pe care o prezintă fluidul la interfața solid-fluid.

Kozicki, W. și Tiu, C., Chem. Eng. Sci, **23**, nr. 10, oct. 1968, p. 1 165–1172.

**Reacțiile catalitice ale compușilor nesaturați în dizolvanți neapoși, catalizate de paladiu.** Se studiază desfășurarea reacției etilenei în acid acetic, în prezenta acetatului de paladiu, la 1 at și 70°C ducînd, cu 40–50% randament, la acetat de vinil. Viteza de reacție crește considerabil în prezența acetatului de sodiu, clorurii de litiu și a sistemului LiCl - acetat feric. Reacția este de ordinul I în raport cu acetatul de Pd și cu catalizatorii enumerați. Lucrînd cu sistemul $PdCl_2$ – $CH_3COONa$ viteza de reacție depinde de concentrațiile ambilor componenți; la adăugare de LiCl - $Fe(CH_3COO)_3$, viteza devine proporțională cu concentrația etilenei. În prezența LiCl concentrațiile înalte de ioni de Cl inhibă complet formarea acetatului de vinil, etilena dimerizînd la butilene.

Se propune un mecanism de reacție, prin formarea compusului $C_2H_4 . PdOAcX_2$, urmat de deplasarea unui atom de hidrogen în molecula de olefină de către ionul de acetat coordinat, viteza fiind puternic influențată de liganzii metalului. Ca produși secundari apar acetaldehida, acetați de etilenglicol, diacetat de etiliden, butilene.

Van Helden, R., Kohll, C. F., Medema, D., Verberg, G. și Jonkhoff, T., Rec. Trav. Chim. Pays, **87**, nr. 10, oct. 1968, p. 961–991.

## INGINERIE CHIMICĂ

**Conducte din aliaje de aluminiu de tip MAT pentru fluide sub presiune.** Se descriu caracteristicile și principalele domenii de utilizare a conductelor din aliaje de aluminiu MTA (aluminiu-magneziu-siliciu) fabricate recent în Italia. Se dau indicații asupra fluidelor din industria chimică și petrolieră care pot fi vehiculate cu ajutorul acestora, rezistența la diverse medii corosive, presiunile de lucru, modul de asamblare și tipurile de garnituri folosite.

Tecnosintesi, **4**, nr. 30, oct. 1968, p. 12–14.

**Proiectarea coloanelor de extracție.** În vederea stabilirii unor relații matematice generalizate care să poată fi folosite în proiectarea coloanelor de extracție, s-a întreprins un studiu aprofundat al fenomenelor care au loc în timpul extracției lichid-lichid. În deducerea ecuațiilor s-a ținut cont de coeficienții de transfer de masă, suprafața interfacială între cele două faze, persistența fazei disperse etc. Lucrările efectuate constituie un considerabil aport pentru studiul coloanelor de extracție, permițînd o evaluare mai precisă a randamentului acestora.

Jeffreys, G. V., Chem. Proc. Eng., **49**, nr. 11, noiemb. 1968, p. 111–115 și 122.

## COROZIUNE

**Metodă pentru determinarea coroziunii cu ajutorul trasorilor radioactivi.** În ultimul timp, cele mai moderne procedee pentru determinarea transferului de materie care poate avea loc pe suprafața corpurilor solide se bazează pe utilizarea izotopilor radioactivi. Metodele de determinare a gradului de coroziune cu ajutorul izotopilor radioactivi se pot clasifica în trei grupe: 1) măsurarea radioactivității probei după scoaterea acesteia din soluția de atac dotată cu radioizotopi (determinarea absorbției ireversibile); 2) măsurarea variației concentrației soluției radioactive (determinarea sărăcirii în radioizotopi a soluției); 3) măsurări efectuate asupra probei aflate în soluție. Se descriu și se prezintă schemele aparatelor folosite în efectuarea determinărilor.

Thomas, J. G. N., Werkstoffe Korrosion, **19**, nr. 11, noiemb. 1968, p. 957–960.

## CHIMIE ANORGANICĂ

**Extracția acidului azotic și a azotatului de uranil cu ajutorul eterului dihexilic al acidului fenilfosfinic.** S-a stabilit că extracția microcantităților de uraniu, – aflat sub formă de azotat de uranil, $UO_2(NO_3)_2$ – din soluții de acid azotic, cu ajutorul eterului dihexilic al acidului fenilfosfinic (DHEPPA), are loc sub formă de solvați de compoziția $UO_2(NO_3)_2 . 2DHEPPA$. Extracția acidului azotic decurge sub forma compușilor $HNO_3 \cdot DHEPPA$ și $(HNO_3)_2 \cdot DHEPPA$.

S-au determinat coeficienții de repartiție ai acidului azotic și azotatului de uranil între soluțiile apoase de $HNO_3$ și soluții de DHEPPA în *n*-decan într-un interval larg de concentrații a acidului azotic și a agentului de extracție.

Reviakin, V. V., Ciubukov, V. V. și Korableva, N. A., J. Neorgan. Him., **13**, nr. 11, noiemb. 1968, p. 3 090–3 095.

**Inel heterociclic din șase atomi, conținînd fosfor, azot și bor.** Prin reacția dintre nitrură - clorură de fosfor ($Cl_3P = N - PCl_3)Cl$, hidroclorură de metilamină și triclorură de bor a fost sintetizat un nou compus heterociclic cu inelul format din șase atomi, dintre care trei de azot, doi de fosfor și unul de bor. Sinteza s-a realizat la 0°C, sub agitare, timp de două ore; masa de reacție s-a lăsat la temperatura ambiantă pînă a doua zi și apoi s-a agitat energic timp de 34 ore, la temperatura de 115°C. După separarea prin distilare a produselor secundare ale reacției, în reactor a rămas produsul sintetizat, care s-a spălat cu petrol și s-a sublimat în vid. Produsul, cu formula $N_3P_2Cl_6B(CH_3)_2$ se prezintă sub formă de cristale higroscopice cu punctul de topire de 140–145°C. Randamentul reacției de sinteză este de circa 77%.

Becke-Goehring, M. și Müller, H. J., Z. Anorg. Allg. Chem., **362**, nr. 1–2, oct. 1968, p. 51–57.

**Influența mediului de dizolvare asupra reducerii bromsilanilor cu magneziu.** În soluții eterice, magneziul metalic reduce bromsilanul conform reacției: $2SiBr_4 + 3Mg \rightarrow 2/n(SiBr)_n + 3MgBr_2$. În mod similar decurg reacțiile de reducere a tribromsilanului și dibromsilanului însoțite de formarea bromurii de magneziu și a silanilor inferiori. Pentru a se determina influența mediului de reacție asupra procesului de reducere s-au folosit drept dizolvanți diferiți eteri aciclici și unii compuși ciclici (tetrahidrofuran ș.a.). S-a constatat că natura dizolvantului influențează considerabil desfășurarea reacției, efectul dizolvantului manifestîndu-se nu prin slăbirea legăturii Si-Br, ci prin intermediul dizolvării $MgBr_2$ formate.

Schott, G. și Bünger, H. G., Z. Anorg. Allg. Chem., **363**, nr. 1–2, oct. 1968, p. 71–79.

## INDUSTRIA ANORGANICĂ, ÎNGRĂȘĂMINTE

**Procedeu complex de obținere a oxidului de aluminiu și a cimentului Portland prin metoda bazată pe sinterizare-dezintegrare.** În Polonia a fost elaborat și experimentat la scară pilot productiv (capacitate 3 500 t/an $Al_2O_3$) un procedeu original de extragere a oxidului de aluminiu din materii prime aluminoase sărace (argile cenușii volatile de la termocentrale). Procedeul se bazează pe sinterizarea materiei prime aluminoase cu calcar, urmată de răcirea bruscă a sinterului, ceea ce provoacă dezintegrarea masei, care se transformă într-o pulbere fină, cu granulație medie de 20$\mu$. Materialul pulverulent se lesiază cu soluții de sodă, dînd soluții de aluminat de sodiu, prelucrate în continuare printr-o variantă a procedeului Bayer. Din proces rezultă, ca subprodus, un nămol care se valorifică integral sub formă de ciment Portland-350. Se dau fluxul tehnologic și consumurile specifice realizate.

Skomorowski, E., Przemysl Chem., **47**, nr. 10, oct. 1968, p. 598–601.

**Procedeul acid al prof. S. Bretsznajder de obținere a oxidului de aluminiu din argile.** Pe linia valorificării $Al_2O_3$ din materii prime nebauxitice, în Polonia a fost pus la punct la scara pilot-industrial productiv un procedeu de atac al argilelor cu acid sulfuric. Soluțiile de sulfați rezultate, după filtrare și concentrare, sînt supuse cristalizării, separîndu-se un sulfat bazic de aluminiu, care se trece prin calcinare la circa 1300°C, în $Al_2O_3$. Din proces rezultă ca subprodus sulfatul de aluminiu, uti izat drept coagulant în purificarea apelor. În cazul utilizării argilelor cu 25% $Al_2O_3$ și 3% $Fe_2O_3$ rezultă un consum specific de 5,1 t argilă/t $Al_2O_3$. Calitatea $Al_2O_3$ rezultat este comparabilă cu a celui obținut prin procedeul Bayer.

Bigosinski, L., Przemysl Chem., **47**, nr. 10, oct. 1968, p. 596–597.

**Disocierea termică a carbidului.** S-a studiat descompunerea termică a carbidului cu concentrație ridicată de $CaC_2$, în condiții izobare, la presiuni cuprinse între 50 și 800 Torr. Temperatura de disociere a carbidului scade liniar cu scăderea conținutului de CaO atingînd 1860°C la 760 Torr pentru carbura de calciu pură. Entalpia de disociere, estimată la $140 \pm 20$ kcal/mol, descrește rapid o dată cu creșterea conținutului de CaO și atinge valoarea de 75 Cal/mol pentru carbidul cu 90% $CaC_2$. Se dă schema instalației folosite pentru efectuarea determinărilor.

Geiseler, G. și Winkler, P. Z. Anorg. Allg. Chem., **362**, nr. 3–4, oct. 1968, p. 184–190.

**Unii pigmenți verzi și albaștri pe bază de cupru (preparare și identificare).** Se descrie prepararea și analiza diferiților pigmenți verzi și albaștri, dintre care s-au sintetizat patru pigmenți (acetați bazici de cupru, arseniți de cupru, malahit și acetați de cupru). Pentru toate substanțele s-a indicat analiza.

S-au executat spectrele de difracție în raze X, iar în cazul substanțelor amorfe, roentgenograme fluorescente. S-au făcut observații și studii cu microscopul electronic. La prezentarea pigmenților s-a avut în vedere reproducerea recepturilor clasice cu restrîngerea studiului la metodele de preparare care duc la substanțe bine definite.

Se descriu principalele domenii de utilizare și terminologia de clasificare. În încheiere se trec în revistă principalele metode de analiză care servesc la caracterizarea pigmenților.

Schweizer, F. și Mühlethaler, B. Dr. Farbe Lack, **74**, nr. 12, dec. 1961, p. 1 159–1 173.

**Azotat de amoniu granulat de tip „Nitram" prin procedeul I.C.I.** Se prezintă pe scurt procedeul firmei engleze I.C.I., care permite obținerea unui produs granulat neaglomerabil cu un conținut de 34,5% $N_2$. Se utilizează un agent auxiliar care se încorporează de la început într-o parte din acidul azotic ce servește la neutralizarea amoniacului. Soluția de azotat de amoniu cu o concentrație de 87–99% este concentrată într-un evaporator cu film și apoi peletizată în turnuri de granulare. Se obține un produs uniform cu dimensiunea particulei de 2–3 mm, care depozitat în saci de 50 kg din polietilenă, pe o înălțime de 5 m, nu se aglomerează pe o durată de minimum 6 luni. Se dau principalii indicatori tehnico-economici ai unei instalații care permit evaluarea costurilor de producție, schema tehnologică, indicatorii de calitate ai produsului și curbele indicelui de aglomerare ale acestui produs, comparativ cu alți agenți antiaglomeranți.

* * * Nitrogen, **56**, noiemb.-dec. 1968, p. 27–29.

**Uresoft — 950 un nou produs antiaglomerant în Japonia.** Se descriu principalele proprietăți ale produsului japonez Uresoft — 950 în cazul utilizării sale ca antiaglomerant pentru diferite îngrășăminte, ca: ureea, sulfatul de amoniu, clorura de amoniu, clorura de potasiu etc. Se dau indicii fizico-mecanici ai diferitelor probe de uree în condiții de depozitare de trei luni și înălțimi de depozitare de pînă la 15–20 m, precum și date comparative ale acestui produs cu produse similare (laurilsulfatul de sodiu și acetatul de laurilamină).

* * * Nitrogen, **56**, noiemb.-dec. 1968, p. 30.

**Sistemul $CO(NH_2)_2 - H_3PO_4 - K_2SO_4 - H_2O$ la 25°C.** Sistemul uree – acid fosforic – sulfat de potasiu prezintă o deosebită importanță pentru industria îngrășămintelor lichide. A fost efectuat studiul acestui sistem la temperatura de 25°C, stabilindu-se solubilitatea acestuia și determinîndu-se domeniile de cristalizare ale componenților. S-a constatat că în diagrama ternară a sistemului, cel mai întins domeniu de cristalizare îl posedă $K_2SO_4$ – peste 80% din suprafața triunghiului. A fost determinată influența variației concentrației $H_3PO_4$ asupra variației solubilității fazelor solide formate.

Nurahmetov, I. N. și Beremjanov, B. A., J. Neorgan. Him., **13**, nr. 11, noiemb. 1968, p. 3 126–3 129.

## METALE NEFEROASE ȘI RARE

**Prăjirea și reducerea alunitelor granulate.** S-a cercetat prăjirea și reducerea minereurilor de alunit, granulate în prealabil, într-un cuptor electric vertical, cu funcționare discontinuă. Prăjirea este destul de eficientă, după o încălzire timp de o oră la 550°C sau timp de 30 min, la 615°C, fiind atins un grad de deshidratare de 90%, corespunzător unor randamente de extracție a $Al_2O_3$ de 95%. Dimensiunile granulelor, cuprinse între 3 și 15 mm, practic nu influențează randamentele de extracție. Viteza de reducere a alunitului crește proporțional cu ridicarea temperaturii și cu mărirea consumului de reducător.

Malîșev, V. P., Poprucailo, N. N., Buketov, E. A. și Abișev, D. N., Țvetn. Metalli, **41**, nr. 11, noiemb. 968, p. 51–53.

**Clorurarea oxidului și suboxidului de cupru cu clor și acid clorhidric gazos.** O serie de minereuri polimetalice care se prelucrează prin clorurare volatilizantă conțin cuprul sub formă de oxizi. În vederea stabilirii gradului de volatilizare al acestora, s-au efectuat încercări de clorurare a CuO și $Cu_2O$ cu clor și acid clorhidric gazos. Începutul procesului de clorurare cu clor are loc la 230°C pentru $Cu_2O$ și la 308°C pentru CuO. La circa 500°C, în ambele cazuri, începe descompunerea $CuCl_2$ în CuCl și $Cl_2$, iar la temperaturi mai ridicate are loc distilarea clorurilor formate. Reacția dintre HCl gazos și CuO începe la temperatura ambiantă, cu formare de $CuCl_2$, care se descompune la 500°C în CuCl și $Cl_2$, iar prin clorurarea cu HCl a $Cu_2O$ se formează CuCl, care se topește la 430°C.

Ivașențev, I. I. și Lifantieva, T. A., Izv. Vîșih Ucebn. Zavedenii, Țvetn. Met., **11**, nr. 5, 1968, p. 20–22.

**Reacția dintre zircon și fluorură de aluminiu.** Prin atacul zirconului ($ZrO_2 . SiO_2$) cu $AlF_3$ la temperaturi de 1 000–1 100°C, timp de o oră, se realizează descompunerea practic totală a zirconului, conform reacției:

$$3(ZrO_2 . SiO_2) + 4AlF_3 = 3ZrO_2 + 2Al_2O_3 + 3SiF_4.$$

Faza solidă rămasă, formată din $ZrO_2$ monoclinic și $\alpha - Al_2O_3$, poate servi direct ca materie primă pentru obținerea materialelor refractare pe bază de $ZrO_2$.

Lainer, A. I., Borisov, G. V. și Mirkin, L. V., Izv. Vîșih Ucebn. Zavedenii, Țvetn. Met., **11**, nr. 5, 1968, p. 45–48.

## SUBSTANȚE PURE — SEMICONDUCTOARE

**Solubilitatea calciului în germaniu.** În vederea elucidării influenței pe care o are calciul, existent ca impuritate în cristalele semiconductoare de germaniu elementar, s-a determinat solubilitatea maximă a calciului în sistemul Ge — Ca, stabilindu-se valoarea acesteia la circa $9.10^{19}/cm^{-3}$. S-a determinat, de asemenea, variația solubilității calciului în germaniu în decursul procesului de tragere a monocristalelor de germaniu din topituri impurificate cu calciu, în intervalul cuprins între temperatura de topire a germaniului și temperatura de formare a eutecticului. S-a constatat că impuritățile de calciu aflate în germaniu monocristalin sînt electroneutre.

Kalabuhova, V. F., Kurtinova, L. V., Morozova, N. M. Osipov, A. F., Procofieva, V. K. și Socolov, E. B., Neorgan. Materiali, **4**, nr. 11, noiemb. 1968, p. 1 845—1 848.

**Comportarea zincului în procesul de creștere a monocristalelor de arseniură de galiu aliate cu zinc.** Cristalele de arseniură de galiu aliate cu zinc, cu proprietăți semiconductoare speciale, s-au obținut în fiole vidate ($3-6.10^{-6}$ mm Hg), în care s-au introdus GaAs, As și Zn în cantitățile necesare pentru a menține compoziția stoichiometrică a topiturii la capătul fierbinte al fiolei și pentru a asigura condensarea GaAs la capătul rece. S-au determinat: variația presiunii vaporilor de zinc deasupra GaAs condensat, în intervalul de temperaturi cuprins între 610 și 800°C și temperatura reacției de disociere a compusului $Zn_3As_2$ (108 kcal/mol). Valoarea coeficientului de repartiție a Zn între topitură și cristalele de GaAs este constantă pînă la atingerea concentrației de $10^{20}$ cm$^{-3}$ și egală cu $0,416 \pm 0,051$.

Pelevin, O. V. și Milvidski, M. G., Neorgan. Materiali, **4**, nr. 11, noiemb. 1968, p. 1 864—1 868.

**Obținerea semiindustrială a oxidului de azot de înaltă puritate.** S-a elaborat o tehnologie pentru obținerea oxidului de azot lichid de înaltă puritate, într-o instalație cu reactor de cuarț de 1 m, cu diametru de 37 mm, umplută pe 900 mm cu inele de cuarț. Productivitatea instalației este de 100 cm$^3$/h, un ciclu complet sinteză-purificare (cu apă în loc de KOH) durînd 8 ore.

Lombadze, E. D., Filipenko, A. N., Kakabadze, A. V. și Davitașvili, T. N. J. Prikl. Him., **41**, nr. 11, noiemb. 1968, p. 2 356—2 360.

## CHIMIE ORGANICĂ

**Metode de sinteză a esterilor vinilici conținînd grupe funcționale și heteroatomi.** Se trec în revistă metodele de sinteză a eterilor vinilici conținînd grupe funcționale și heteroatomi (reacția Favorski, vinilarea amino-alcoolilor, amino- și nitro-fenolilor, oxisulfurilor, halogeno-alcoolilor și fenolilor, eliminări de hidracizi din eteri halogenați). Se prezintă mecanismele de reacție și reacțiile grupelor funcționale din eterii vinilici substituiți. Pentru fiecare grupă de eteri se discută metodele aplicabile.

Lucrarea are 302 referințe bibliografice.

Șostakovski, M. F., Trofimov, B. A., Atavin, A. S. și Lavrov, V. I., Usp. Him., **37**, nr. 11, noiemb. 1968, p. 2 070—2 087.

**Reacția Schmidt anormală a acidului acrilic, a esterilor săi și a acrilonitrilului.** Acidul acrilic, acrilații de metil și etil, precum și acrilonitrilul reacționează cu acid azothidric în prezență de acid acetic apos dînd acid 3-azidopropionic și respectivii derivați. Stabili în prezența acidului clorhidric, acidul azidopropionic și derivații se descompun în acid sulfuric dînd acid piruvic cu randamente de la 64% (acrilat de etil) la 90% (acrilonitril). În condițiile obișnuite ale reacției Schmidt, randamentele în acid piruvic nu depășesc 30—35%. Pentru formarea și descompunerea acidului 3-azidopropionic, a 3-azidopriopionaților de etil și metil, precum și a 3-azidopropionitrilului se propune un mecanism corespunzător.

Davies, A. J. și Marks, R. E., J. Chem. Soc. C, nr. 22, noiemb. 1968, p. 2 703—2 706.

**Obținerea oxizilor *n*-1-alchenelor superioare.** Ciclizarea 1-clor-2-acetoxialcanilor $C_{14}-C_{18}$ obținuți din *n*-1-alchenele respective decurge mai ușor decît a clor — sau bromhidrinelor corespunzătoare, obținîndu-se, cu randamente superioare, α-oxizi.

Parfenov, E. A., Serebrenikov, G. A. și Preobrajenski, N. A., J. Prikl. Him., **41**, nr. 11, noiemb. 1968, p. 2 517—2 523.

## INDUSTRIA ORGANICĂ. COLORANȚI. MEDICAMENTE

**Sinteza tehnică a butil-litiului.** Se descrie sinteza continuă, semiindustrială, a butillitiului. Dispersia de litiu în parafină este încălzită timp de 30 min. la 60°C; după 1,5—2 ore de staționare, separată de parafină, este spălată de două ori cu dizolvant, urmele de parafină de ordinul 0,06 g/cm$^3$ ducînd la precipitări sub 25°C. Clorura de butil distilată, la concentrații de 82,8%, se introduce continuu, cu debit de 4 cm$^3$/h g Li activ; creșterea debitului cu 15% duce la reacție necontrolabilă. Produsul de reacție, menținut 2 h la 65—67°C și răcit la 25°C, este filtrat pe sită metalică de 700 ochiuri/cm$^2$, cu debit de 1000 l/m$^2$·h. Randamentul atinge 73%.

Șatalov, V. P., Gluhovskoi, V. S. și Steinbok, A. I., Him. Promîșl., nr. 12, dec. 1968, p. 887—889.

**Sinteza butin-2-diolului-1,4 din acetilenă și formaldehidă la presiune atmosferică.** S-a realizat sinteza butindiolului din formaldehidă și acetilenă, la presiune atmosferică, într-un reactor tubular (raport înălțime-diametru 10) folosind drept catalizator acetilură de cupru (granule sub 0,25 mm, cu 30% cupru). A fost elaborată o variantă în trei trepte (conversia finală a formaldehidei 99%, cu productivitatea de la 48,0 kg/m$^3$ reactor h, în treapta I, la 2,4 kg/m$^3$·h, în treapta a III-a) și o altă variantă în patru trepte (conversia finală a formaldehidei 97%, productivitate 57,5 kg/m$^3$ reactor h în treapta I și 5,3 kg/m$^3$·h în treapta a IV-a). Randamentul în alcool propargilic nu depășește 0,6%.

Murenkov, A. M. și Freidlin, G. N., Him. Promîsl. nr. 12, dec. 1968, p. 885—887.

**Sinteza acidului acetic și a acetonei prin oxidarea hexanilor.** Hidrocarburi $C_6$ (*n*-hexan și 2,3-dimetilbutan) sînt oxidate individual și în amestec la 160°C și 25 at, în fază lichidă, cu oxigen în prezență de 0,3% naftenat de Mn. La oxidarea *n*-hexanului, în 8 ore se atinge circa 50% conversie, randamentul în acid acetic fiind de circa 75%; se mai obțin acizii propionic și butiric. La oxidarea 2,3-dimetilbutanului, în 4 ore se obține o conversie de 50%, cu un randament în acid acetic de 85%, alături de acizi formic, propionic, butiric, $CO_2$ și acetonă. Se discută variabilele procesului și se explică desfășurarea sa prin reacții înlănțuite degenerate.

Rouchaud, J. și Lutete, B., J. Appl. Chem., **18**, nr. 11, noiemb. 1968, p. 319—321.

**Fabrica de negru de fum a firmei Hannover-Russ GmbH din Hanovra — Misburg, R. F. a Germaniei.** Se descrie tehnologia obținerii negrului de fum într-o uzină de 25 000 t/an, aplicînd procedeul cuptoarelor de ulei. Materia primă o constituie 60 000 t/an distilat greu, bogat în aromate, provenit dintr-o instalație de cracare termică. Uleiul este pulverizat cu aer (și în cazul unor sorturi deosebit de valoroase de negru de fum și cu gaz natural) în camerele de ardere ale reactoarelor, unde stau cîteva microsecunde. Amestecul este călit prin injectare de apă. În continuare se face reținerea pe filtre din fibră de sticlă, măcinarea, peletizarea cu adăugare de apă și uscarea. Gazele reziduale sînt arse complet. Instalația lucrează în sistem închis, fiind eliminate problemele poluării apelor sau aerului.

Zimmer, K., Erdöl Kohle, **21**, nr. 11, noiemb. 1968, p. 707—709.

**Procese de hidrogenare catalitică.** Posibilitatea utilizării gazului de sinteză din industria amoniacului într-o serie de fabricații bazate pe hidrogenare, deschide în prezent perspective noi pentru lărgirea acestor fabricații, gazul de sinteză fiind ieftin și putînd fi livrat în cantități mari. Folosind gazul de sinteză s-a elaborat tehnologia hidrogenării catalitice a unor uleiuri vegetale și animale în vederea obținerii alcoolilor grași. Pornind de la furfurol se obține prin hidrogenare catalitică alcool furfurilic (cu un randament de 95%). Au fost elaborate procedeele pentru obținerea sorbitorului prin hidrogenarea d-glucozei, sinteza toluidinelor și a metilfuranului. Se dau schemele tehnologice de principiu ale unora din procedeele descrise.

Haidegger, E., Hodossy, L., Gémes, I. și Kriza, D., Chem. Proc. Eng., **49**, nr. 11, noiemb. 1968, p. 104—109.

## PETROCHIMIE

**Experienţa operării unei instalaţii aplicînd procedeul Iso Siv pentru separarea alcanilor normali din amestecuri de hidrocarburi $C_5-C_7$.** Se expune experienţa celor 13 luni de operare a primei instalaţii din Europa (de la rafinăria Erdölwerke Frisia AG-Emden-R. F. a Germaniei) pentru separarea *n*-alcanilor din amestecuri $C_5-C_7$. Ca materie primă serveşte o fracţiune de reformare 60—100°C şi o benzină primară 35—95°C tratată prin procedeul Merox. Din alimentarea de 265 m³/zi se separă pînă la 85 m³/zi *n*-alcane, cu 150 p.p.m. sulf şi max. 1% alchene, relativ îmbogăţite în aromate. *n*-alcanii separaţi au 95% concentraţie, efluentul avînd 98% alcani ramificaţi. Procedeul Iso Siv foloseşte site 5 Å, regenerate de 2—3 ori pe an „in situ". La o materie primă cu 30% *n*-alcani, consumurile sînt de $3 \cdot 10^5$ kcal/t, 23 kW/t şi 30 m³/t apă de răcire cu Δt maximum 15°C.

Schmeling, F. şi Heneka, H., Erdöl Kohle, **21**, nr. 11, noiemb. 1968, p. 705—707.

**Biosinteza proteinelor pornind de la petrol.** Cercetările începute în Franţa, în anul 1957, privind sinteza proteinelor pe bază de petrol au dus la construirea, în anul 1963, a unei unităţi semi-industriale, aflată de atunci în funcţionare continuă şi care a furnizat cantităţi suficiente de concentrate proteinice pentru a se putea face o apreciere asupra calităţilor nutritive şi aspectelor toxicologice ale noului produs. Concentratele obţinute sînt de culoare deschisă, inodore şi lipsite de gust, putînd fi consumate de oameni şi animale într-un amestec cu alte alimente. Cercetările privind valoarea nutritivă a bioproteinelor sintetice, precum şi aspectele toxicologice au dat rezultate suficient de concludente pentru a se putea trece în viitorul apropiat la construcţia unei unităţi industriale cu o capacitate de 16 000 t proteine pe an.

Champagnat, A., Lainé, B. şi Vernet, Ch., Chim. Ind., (Paris), Génie Chim., **100**, nr. 8, noiemb. 1968, p. 1 103—1 107.

## CHIMIE ANALITICA

**Cromatografie de solubilizare în strat subţire. II. Cetone.** În articolul precedent (cf. J. Chromatogr., **17**, 1965, p. 307) s-a indicat realizarea separării unor fenoli prin cromatografie pe strat subţire de schimbători de ioni polistirenici (Dowex 50 W-X8 în formă $H^+$) legaţi cu amidon şi developare cu soluţii apoase de compuşi organici. Metoda este extinsă la cetone cu masă moleculară mare, folosind drept suport Amberlite CG-400 (200—400 mesh) în formă Cl, cu o grosime de 200 μ, legat cu amidon şi folosind pentru developare soluţii apoase de metanol sau acetonă.

Sherma, J., Goldstein, D. A. şi Lucek, R., J. Chromatogr., **38**, nr. 1, noiembr. 1968, p. 54—60.

**Contribuţii recente ale cromatografiei în faza gazoasă la analiza polimerilor superiori.** Se discută aplicarea cromatografiei în fază gazoasă la analiza produselor rezultate la piroliza materialelor plastice (cromatografie pirolitică), stabilindu-se o teorie simplificată a cineticii descompunerii pe bază de temperatură programată. Se analizează concret rezultatele obţinute în cazul policondensatelor feno-formaldehidă şi posibilităţile de aplicare ale acestei metode la alte produse industriale.

Guiochon, M. G., Chim. Ind. (Paris), **100**, nr. 8, noiemb. 1968, p. 1 108—1 120.

**Reducerea şi detecţia compuşilor nitroaromatici pe strat subţire de gel de silice.** În stratul subţire de gel de silice se înglobează pulbere de Sn sau Zn. În acest mod se realizează cu acid clorhidric reducerea cantitativă a nitroderivaţilor. Metoda a fost verificată pe 3,5-dinitrobenzoaţii unor alcooli (etanol, *n*-propanol, *n*-butanol, 3-metil-1-butanol). Cromatografierea se realizează cu dietileter-eter de petrol. Sensibilitatea este de 3 μg.

Thawley, A. R., J. Chromatogr., **38**, nr. 3, dec. 1968, p. 399—400.

**Di-2-piridilcetoxima, un nou reactiv pentru determinarea spectrofotometrică a fierului$^{II}$.** Fier$^{II}$ se poate doza spectrofotometric în mediu de citrat alcalin cu di-2-piridilcetoximă, a cărei soluţie etanolică este stabilă nedefinit. Rezultate optime se obţin la *p*H între 10,5 şi 13,5; prezenţa cantităţilor însemnate de Co, Cu, Ni nu interferă, spre deosebire de dozarea cu o-fenantrolină.

Holland, W. J., Bozic, J. şi Gerard, I. T., Analyt. Chim. Acta, **43**, nr. 3, dec. 1968, p. 417—421.

## APE REZIDUALE — POLUARE

**Lupta împotriva poluării atmosferice datorită industriilor chimice.** Se analizează poluarea atmosferică pe exemplul concret a trei instalaţii: 1) o uzină de acid sulfuric cu o capacitate de 200 t/zi $H_2SO_4$, care elimină în atmosferă 4,4 t/zi $SO_2$; 2) o instalaţie pentru fabricarea azotatului de bismut, proces însoţit de degajare de NO şi $NO_2$; 3) o fabrică de îngrăşăminte chimice fosfatice, prevăzută cu o instalaţie de recuperare a compuşilor fluoruraţi. Soluţiile tehnice care pot duce la eliminarea totală a poluării atmosferice nu sînt totdeauna rentabile din punct de vedere economic, ceea ce face necesară continuarea cercetărilor pe această linie, precum şi o legiferare specială privind uzinele a căror tehnologii duc la poluarea atmosferei.

Vaillant, G., Chim. Ind. (Paris) Génie Chim., **100**, nr. 8, noiemb. 1968, p. 1 244—1 249.

## ECONOMIE ŞI ORGANIZARE

**Realizări recente în domeniul conductelor pentru transportul amoniacului.** Se prezintă stadiul actual al exploatării conductelor magistrale pentru transportul amoniacului lichid şi tendinţele în perspectivă privind realizarea acestor proiecte.

Principalele cazuri analizate sînt conductele de 230 km în Mexic, de 52,4 km în Franţa şi R. F. a Germaniei, de 50 km în R.D.G.. şi reţeaua de 3 000 km în S.U.A. Pentru fiecare tip de conductă se dau indicaţii asupra materialului de construcţie, staţiilor de pompare, caracteristicile parcului de rezervoare la preluare şi descărcare. De asemenea, sînt prezentate unele aspecte economice, respectiv cheltuielile de transport pe t·km, cît şi comparaţia lor cu sistemele convenţionale — cale ferată şi transport fluvial.

* * * Nitrogen, **56**, noiemb.-dec. 1968, p. 29—26.

**Principii organizatorice de bază la punerea în funcţiune a instalaţiilor chimice.** Articolul reprezintă o comunicare făcută de institutul pentru organizare şi planificare „Carl Schorlemmer" — Leuna (R.D.G.) privind sarcinile organizaţiilor de proiectare, de construcţii şi ale beneficiarului în pregătirea şi desfăşurarea cu succes a punerii în funcţiune a instalaţiilor chimice în condiţiile din Republica Democrată Germană.

Materialul cuprinde 17 referiri bibliografice şi 5 scheme.

Uhlmann, T., Chem. Technik. (Berlin), **20**, nr. 11, noiemb. 1968. p. 649—653.

REVISTA DE CHIMIE, organ al Ministerului Industriei Chimice şi al Consiliului Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor din Republica Socialistă România (C.N.I.T.). Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere. Redacţia: Bucureşti, Bd. N. Bălcescu nr. 16, Sectorul I, telefon 16.78.78. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere, telefon 14.72.10/184, Bd. N. Bălcescu nr. 16, cont 640.301—13, Banca Naţională a Republicii Socialiste România. Filiala Sector I, Bucureşti. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Preţul unui exemplar: lei 8. Taxele poştale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 10/50/1968.

Tiparul executat la Întreprinderea poligrafică « ARTA GRAFICĂ », Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 43404

ORSZÁGOS MŰSZAKI DOKUMENTÁCIÓS 1985 KÖNYVTÁR

# COMBINATUL

de

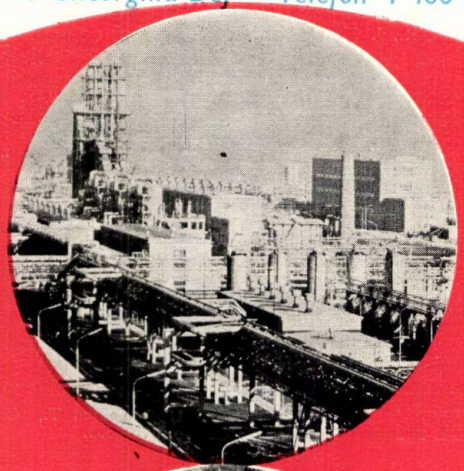
# CAUCIUC SINTETIC

## ȘI PRODUSE PETROCHIMICE

*Oraș Gh. Gheorghiu-Dej — Telefon 1 400—1 401*

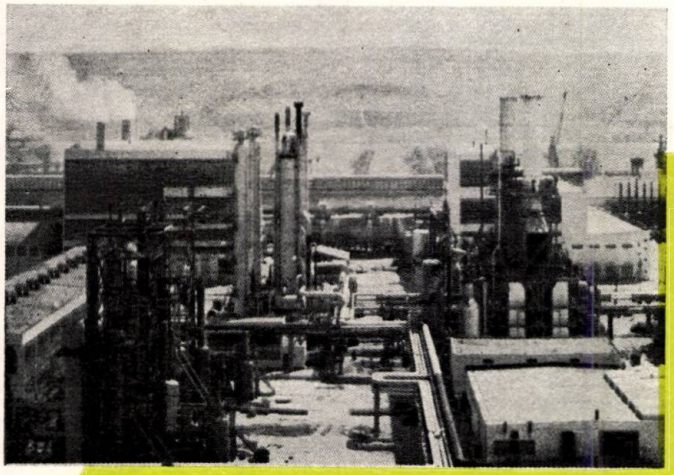
*Produce și livrează:*

CAUCIUC BUTADIEN STIRENIC *1500*
CAUCIUC BUTADIEN STIRENIC *1502*
CAUCIUC BUTADIEN STIRENIC *1712*
POLISTIREN CELULAR EXPANDAT
POLISTIREN $PAS_1$



POLISTIREN $PAS_2$ (REZISTENT LA ȘOC)
POLISTIREN $PAS_4$
POLISTIREN
ACETONĂ TEHNICĂ DE SINTEZĂ
FENOL TEHNIC DE SINTEZĂ

# ipran



INORGANIC CHEMISTRY AND
FERTILIZER ENGINEERING
INSTITUTE

19—21 M. Eminescu Street
Telephone 11.79.40 ✧ Telex 183

## HAVING AN OVER 20 YEAR ACTIVITY ACHIEVES:

- engineering
- planning
- technical asistance
- technical consultant
- designing works

*Chemical Fertilizer Plants:*

- *sulphuric acid*
- *granulated single superphosphate*
- *granulated triple superphosphate*
- *phosphoric acid*
- *NPK on the basis of ammonium phosphates*
- *mixed fertilizere*
- *fluorine content by-producte by recovery from natural phosphates*
- *ammonia*
- *nitric acid*
- *ammonium nitrate*
- *ureea*

*IPRAN is contributing whith engineering to the development programme of the fertilizer industry in Romania, which, by 1970, is expected to exceed 1,300,000 t/year of active substance (NPK), and is concerned in the achievement of such plants in foreign countries.*

**by**

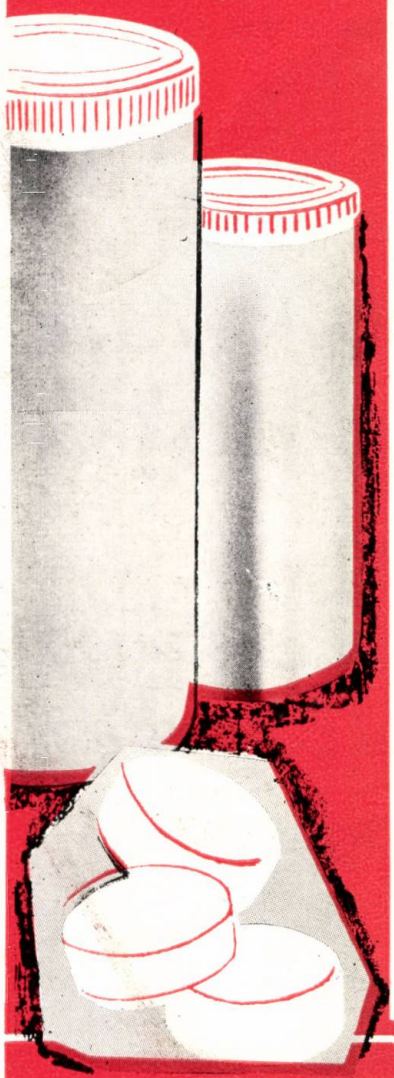
BUCHAREST
INDUSTRIALEXPORT
ROMANIA

2, GABRIEL PERI STREET
Telephone 14.18.50
Telex 114, 214, 215

MEDICAMENTE

# UMB

BUCUREȘTI



## UZINA DE MEDICAMENTE

BUCUREȘTI

Bd. Ion Șulea 246

*Produce:*

GRISEOFULVIN — Flacoane de 20 ml cu 60 de comprimate

Proprietăți fungistatice față de numeroase varietăți de tricofiton, epidermofiton. Se administrează per os.

PIRAZINAMIDA — Flacoane cu 20 de comprimate

Este un produs tuberculostatic de sinteză, cu acțiune rapidă dar de scurtă durată, dată fiind apariția precoce a rezistenței.

LEVOMEPROMAZIN — Flacoane a 20 de comprimate 0,025

Are acțiuni fiziologice multiple:

— Acțiune simpatică și parasimpatică.
— Acțiune cardiovasculară.
— Acțiune periferică.

LEVOMEPROMAZIN — Flacoane a 20 de comprimate 0,002

— Acțiune antihistaminică.
— Acțiune anestezică locală.
— Acțiune centrală.

POLIMIXIN „B" sulfat — Flacoane a 12 comprimate

Administrată per os, polimixina este bine suportată, efectele secundare fiind de mică importanță, ceea ce se explică prin faptul că substanța nu se resoarbe din traiectul digestiv. La administrarea parenterală substanța nu pătrunde în cavitățile seroase și este eliminată la nivelul renal 60%.

# MINISTERUL MUNCII

# INSTITUTUL DE CERCETĂRI ȘTIINȚIFICE PENTRU PROTECȚIA MUNCII

BUCUREȘTI, Str. General Budișteanu nr. 15, Sector 7 ✧ Telefon 13.17.20

*Institutul de Cercetări Științifice pentru Protecția Muncii a realizat următoarele compoziții de protecție brevetate și experimentate cu rezultate bune în industrie :*

• « *Siloderm* » *tip P-1*, cremă hidrofobă cu acțiune profilactică — curativă, împotriva soluțiilor apoase, pulberi, acizi și baze diluate, soluții de săruri de crom.

• « *Siloderm* » *tip P-5*, cremă hidrofobă de protecție împotriva substanțelor alcaline organice și anorganice în stare de pulberi sau soluții diluate.

• « *Siloderm* » *tip S-1*, cremă puternic hidrofobă de protecție împotriva acizilor concentrați, uleiurilor eterice, detergenților sintetici, rășinilor, uleiurilor, apei oxigenate etc.

• « *Siloderm* » *tip S-5*, cremă puternic hidrofobă de protecție împotriva substanțelor alcaline organice și anorganice sub formă de pulberi sau soluții concentrate.

• « *Siloderm — film* » *tip 3*, soluție peliculogenă vîscoasă pentru protejarea leziunilor pielei împotriva solvenților și derivaților petrolieri.

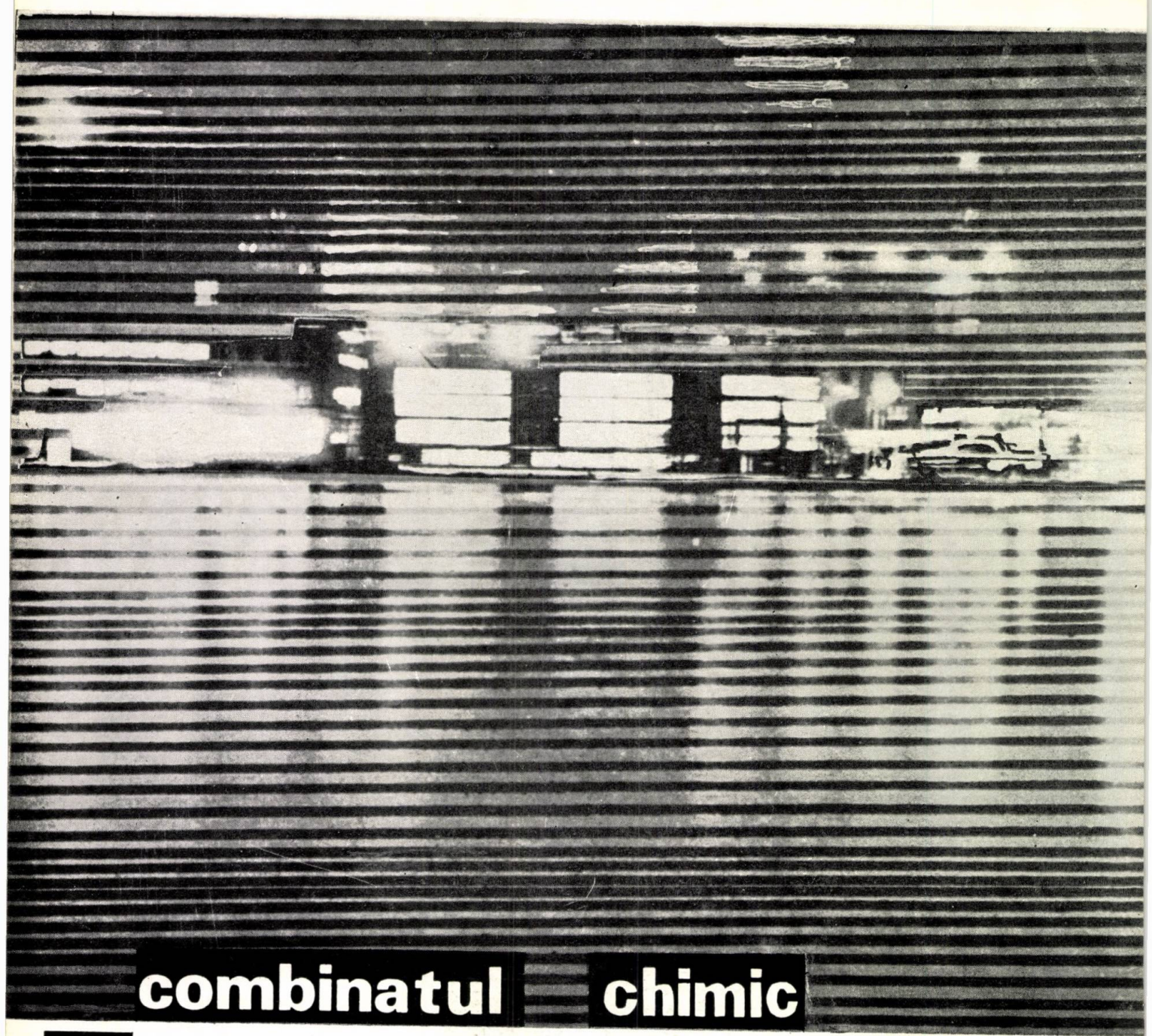
• « *Siloderm — film* » *tip 7*, soluție peliculogenă vîscoasă pentru protecția pielei împotriva derivaților petrolieri și solvenților organici, rășinilor, vopselelor.

• « *Protectoderm L-1* », loțiune hidroalcoolică cu efect protector la toate noxele, previne dermatozele provocate de penicilină, streptomicină, produse petroliere, solvenți organici etc.

• « *Lavoderm — D* », soluție vîscoasă sau pastă folosită pentru curățarea uscată sau umedă a mîinilor.

SE RECOMANDĂ PERSOANELOR SENSIBILE LA SĂPUN ȘI DETERGENȚI PENTRU PREVENIREA DERMATOZELOR

*Comenzile ferme se primesc pentru Municipiul București la Oficiul Farmaceutic nr. 1 București, str. Alecu Constantinescu Nr. 8, Sector 7, iar pentru restul teritoriului la Oficiile farmaceutice ce deservesc județele respective.*



# combinatul chimic Tîrnăveni

PRODUSE CHIMICE:

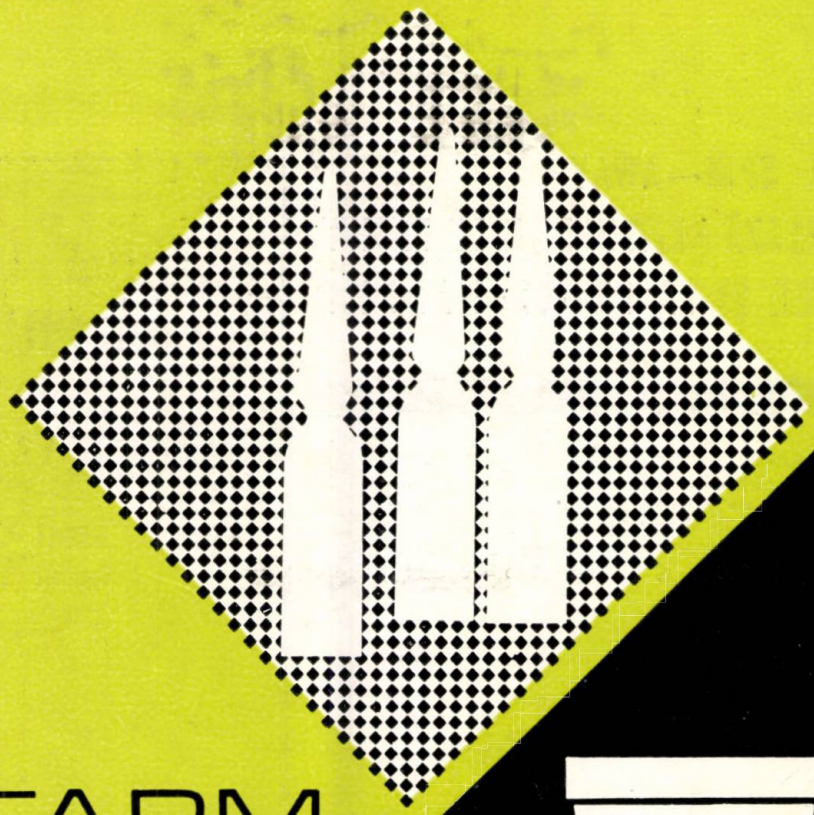
Carbură de calciu (carbid) • Bicromat de sodiu • Sulfat de aluminiu • Oxid de zinc cal. I şi II • Acid sulfuric tip D • Sodă caustică soluţie • Policlorură de vinil tip E • Acid clorhidric • Hipoclorit de sodiu • Clorură de calciu calcinată • Sulfat de sodiu anhidru • Oxigen comprimat • Azot comprimat • Alaun de amoniu • Sulfoaluminat de calciu • Sulfat de sodiu farmaceutic

PRODUSE CERAMICE

Plăci de faianţă: albe şi colorate
Gresie ceramică antiacidă
Inele Raschig
Plăci pentru pardoseală: gri şi roşii
Cărămizi antiacide
Articole speciale

HÎRTIE FOTOSENSIBILĂ — ARFO:

ARFO-CLOR
ARFO-BROM
ARFO-TYP
ARFO-STAT
ARFO-GRAF



EDICAMENTE
DE
SINTEZĂ

# SINTOFARM

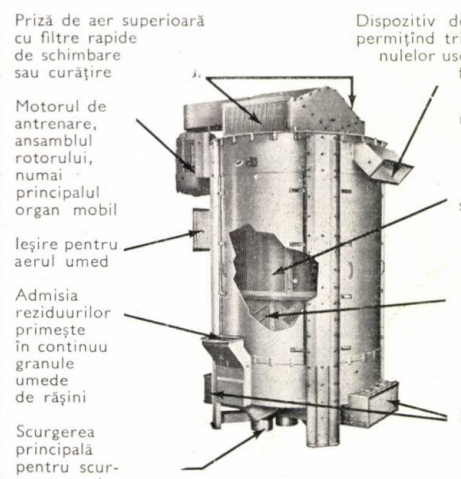
## BUCUREȘTI

## PRODUCE:

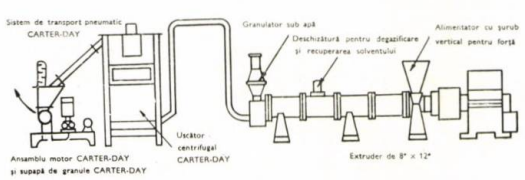
ACALOR, comprimate și supozitoare.
ACID NICOTINIC, care intră în compoziția drajeurilor polivitamine.
CARBICOL, capsule gelatinoase.
CICLORAL, comprimate.
FENILBUTAZONA, drajeuri și soluții injectabile.
NICOTINAMIDA (Vitamina PP), comprimate și soluții injectabile.
SCOBUTIL, comprimate, și soluții injectabile.
TOLBUTAMID, comprimate.
GIROSTAN (TIOTEPA), soluții injectabile.
LIDOCAINĂ (XILINĂ), soluții injectabile.

# USCĂTORUL SPIN—AWAY
# DESHIDRATEAZĂ REZIDUURILE DE RĂȘINI MAI REPEDE ȘI LA PREȚURI MAI MICI

Dezhidratează reziduurile ușor, în flux continuu și fără a necesita căldură auxiliară. Acest model revoluționar este atît de simplu, încît investițiile inițiale, precum și cheltuielile de întreținere sînt foarte mult reduse. Se pot procura trei modele cu capacități de uscare de 4 000, 8 000 sau 12 000 lb de (1 lb = 0,453 kg) granule pe oră.




Flux tipic pentru prelucrarea polipropilenei, polietilenei de înaltă și joasă densitate și a altor polimeri.




*Informații complete la cerere. Scrieți-ne imediat pe adresa:*

**HART-CARTER INTERNATIONAL INC.**

Cable Address: CAMACO

655-19th Ave, N.E., Minneapolis, Minn. 55 418 U.S.A.

HART·CARTER®

# FABRICA DE PRODUSE CHIMICE

# „SOLVENTUL"

TIMIȘOARA IV

Splaiul Titulescu 31

Telef.
11851
11852
11853

Produce:

PLASTIFIANȚI

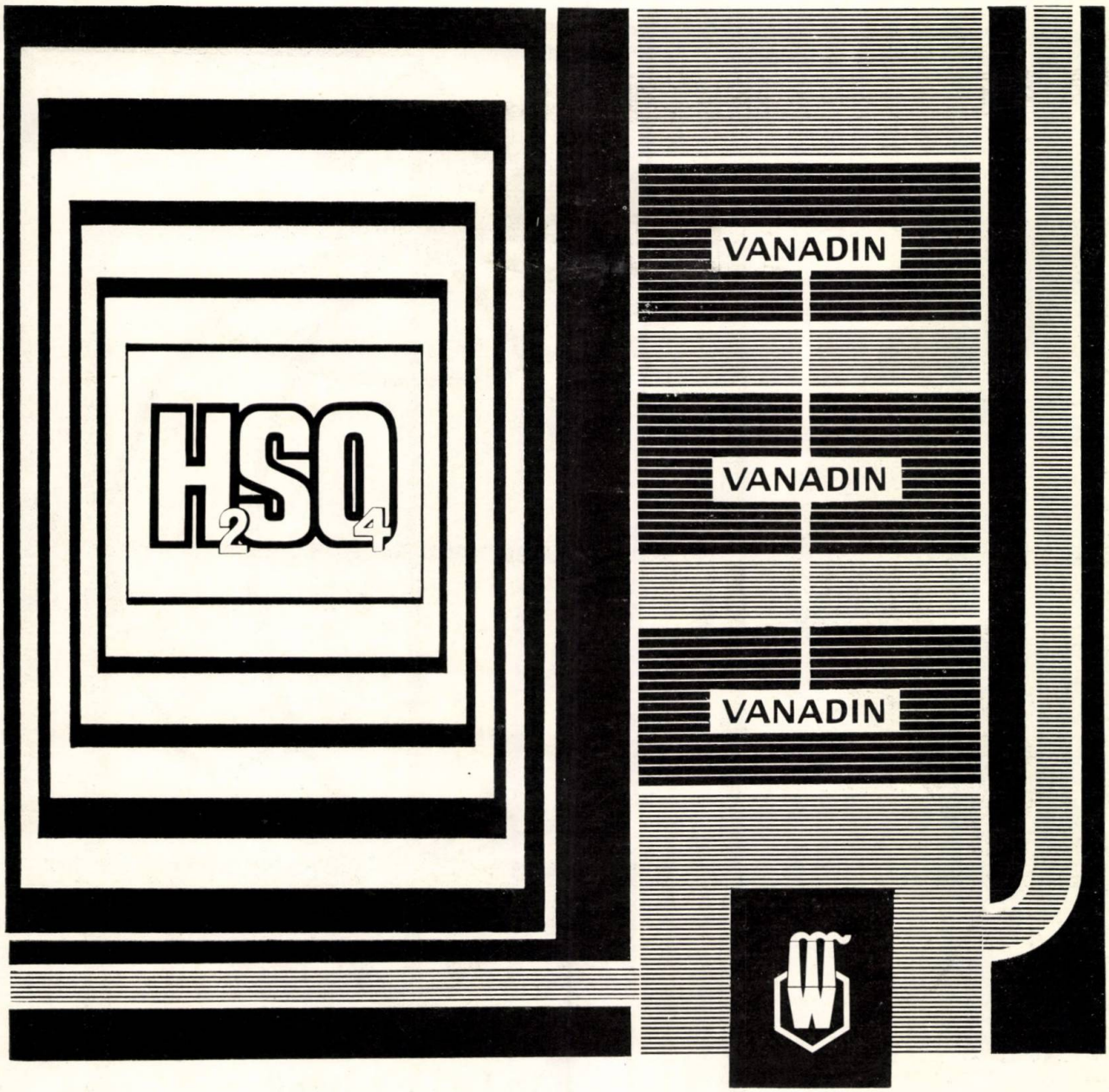
- Ftalat de butil
- Ftalat de pentil-hexil
- Ftalat de heptil-nonil
- Ftalat de octil
- Ftalat de diizooctil
- Ftalat de decil-undecil
- Ftalat mixt de hexil-octil-decil
- Adipat de diizooctil
- Adipat de decil-undecil
- Sebacat de diizooctil
- Ulei de floarea-soarelui epoxidat

SOLVENȚI

- Acetonă
- Butanol
- Alcool etilic tehnic

DIVERSE

- Carbonat de calciu tehnic
- Acid lactic 50% tehnic



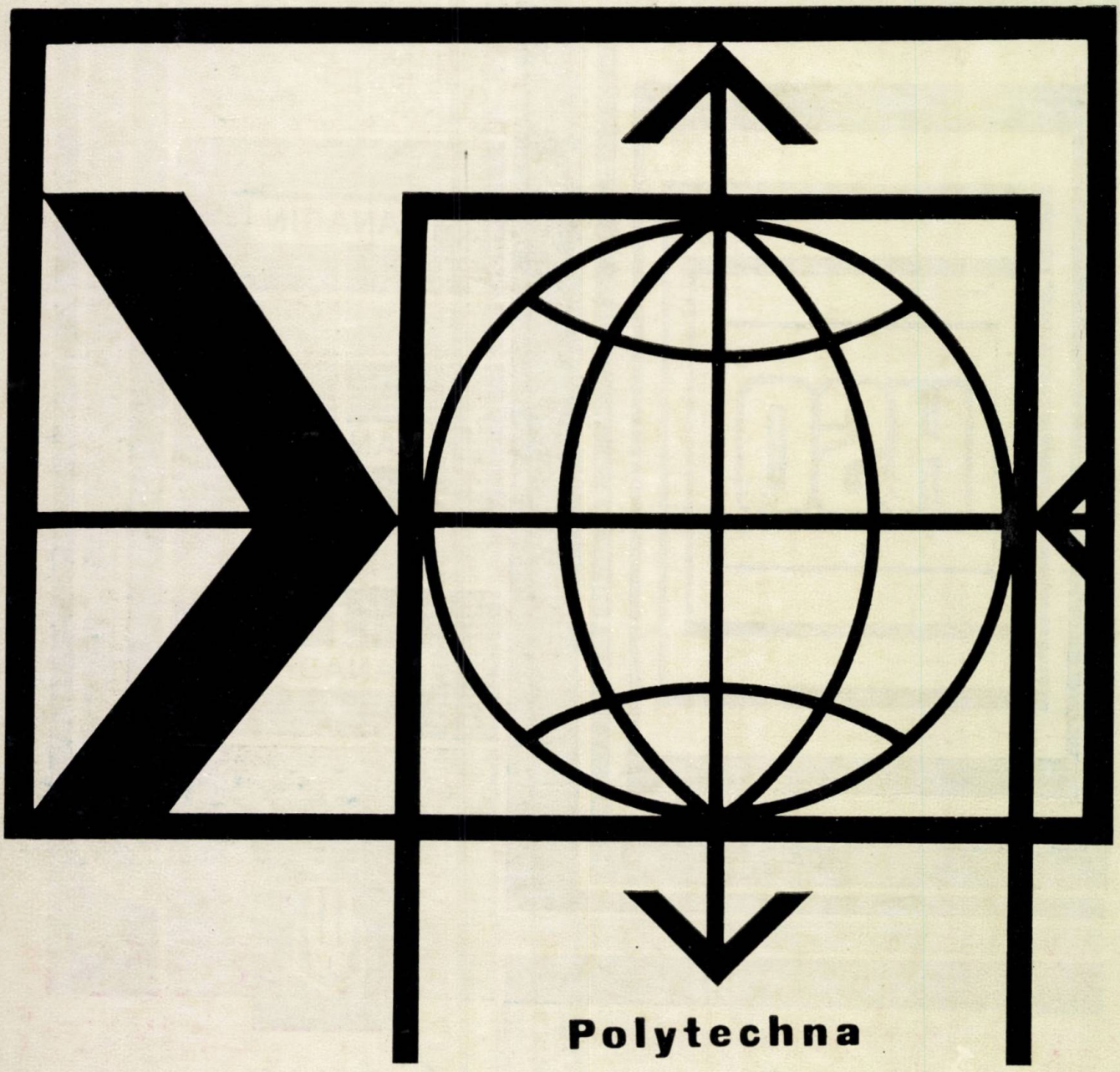

# MASE DE CONTACT DE VANADIN

pentru oxidarea $SO_2$. Catalizatori cu grad înalt de conversie, de la bioxid de sulf pînă la trioxid de sulf, cu calități speciale și durată lungă de funcționare, folosiți la obținerea de capacități maxime și reglabili pentru toate tehnologiile de obținere a acidului sulfuric.

VEB FARBENFABRIK WOLFEN. REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

CHEMIE — EXPORT — IMPORT

Volkseigener Außenhaldelsbetrieb der Deutschen Demokratischen Republik DDR 1055 Berlin, Storkower Str. 133, Telegramme: AHBCHEMIE, Telex: 011 2171 AHBC dd.




Vă poate ajuta la rezolvarea problemelor care v-au răpit prețiosul dumneavoastră timp

Specialiștii noștri cu o experiență bogată sînt gata să vă împărtășească rezultatele lor pentru rezolvarea problemelor dumneavoastră legate de investiții

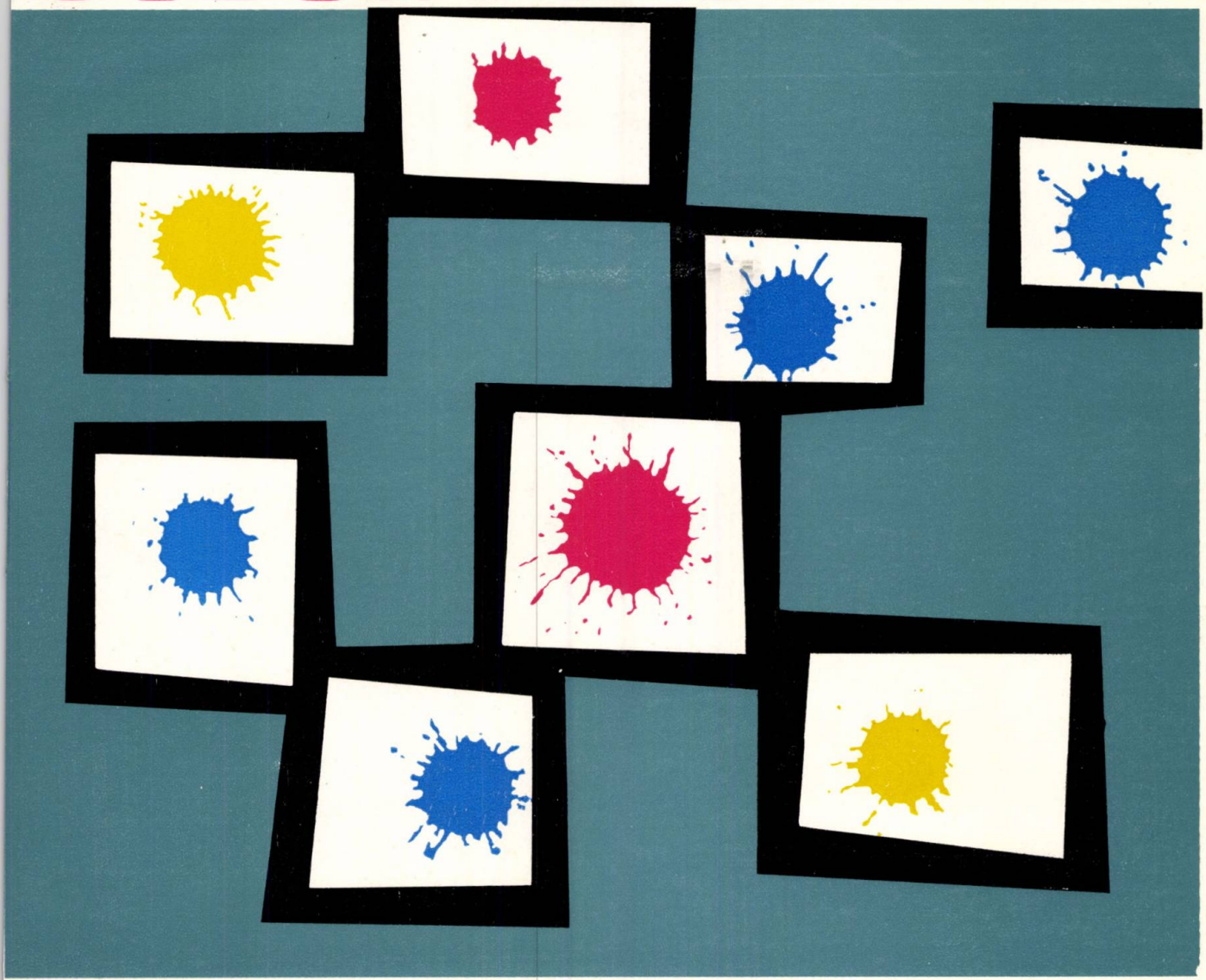
CUNOȘTINȚE COMPLETE DE SPECIALITATE, EXPERIENȚĂ ÎNDELUNGATĂ, REZOLVARE PROMPTĂ

POLYTECHNA

Václavskó námesti, 8, Praha 1, Cehoslovacia

PUBLICOM

COLOROM CODLEA



COLOROM CODLEA

COLORANȚI

pentru industria de textile, pielărie, hîrtie

PIGMENȚI

pentru mase plastice, lacuri și cerneluri

PRODUSE INTERMEDIARE

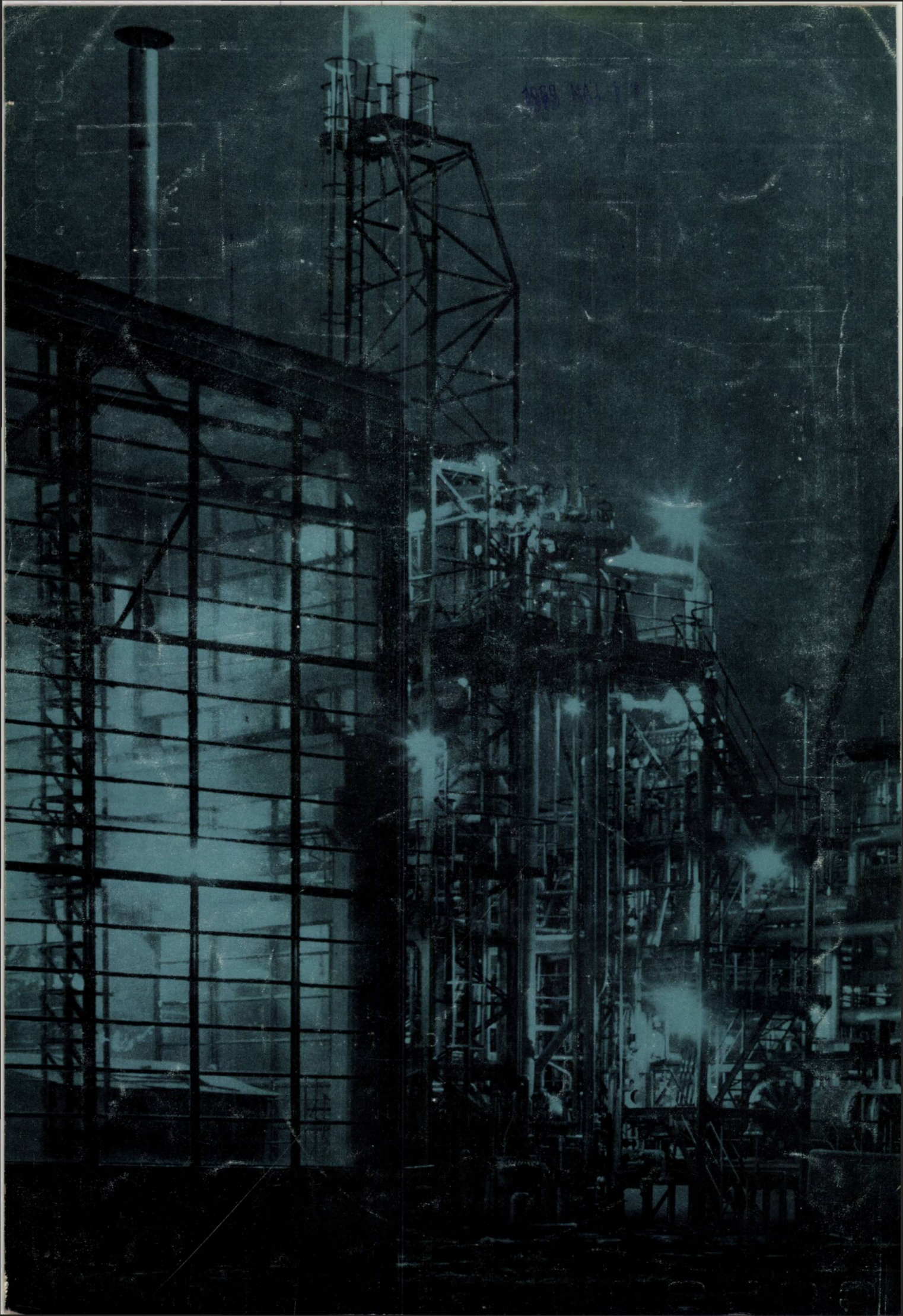
HÎRTIE HELIOGRAFICĂ

PRODUSE

ajutătoare pentru industria de cauciuc

COLOROM CODLEA

COLOROM CODLEA COLOROM CODLEA COLOROM CODLEA COLOROM CODLEA



MAI 1969
Vol. 20 p. 273—336
BUCUREȘTI
ROMÂNIA
5

# REVISTA DE CHIMIE

# UZINA DE ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE

VALEA CĂLUGĂREASCĂ

**JUDEŢUL PRAHOVA**

## PRODUSE FOSFATICE

Hexametafosfat de sodiu utilizat în industria petroliferă şi alimentară

Tripolifosfat de sodiu utilizat în industria detergenţilor

Fosfat trisodic utilizat ca deduzizant al apei la cazanele de abur

Fosfat disodic utilizat în industria detergenţilor

Fosfat monopotasic utilizat în industria farmaceutică

Fosfat de dimoniu utilizat în fabricile de chibrituri
Fosfat tip IV (pe bază de zinc)
Superfosfat pulbere
Superfosfat granulat
Superfosfat pentru industria alimentară

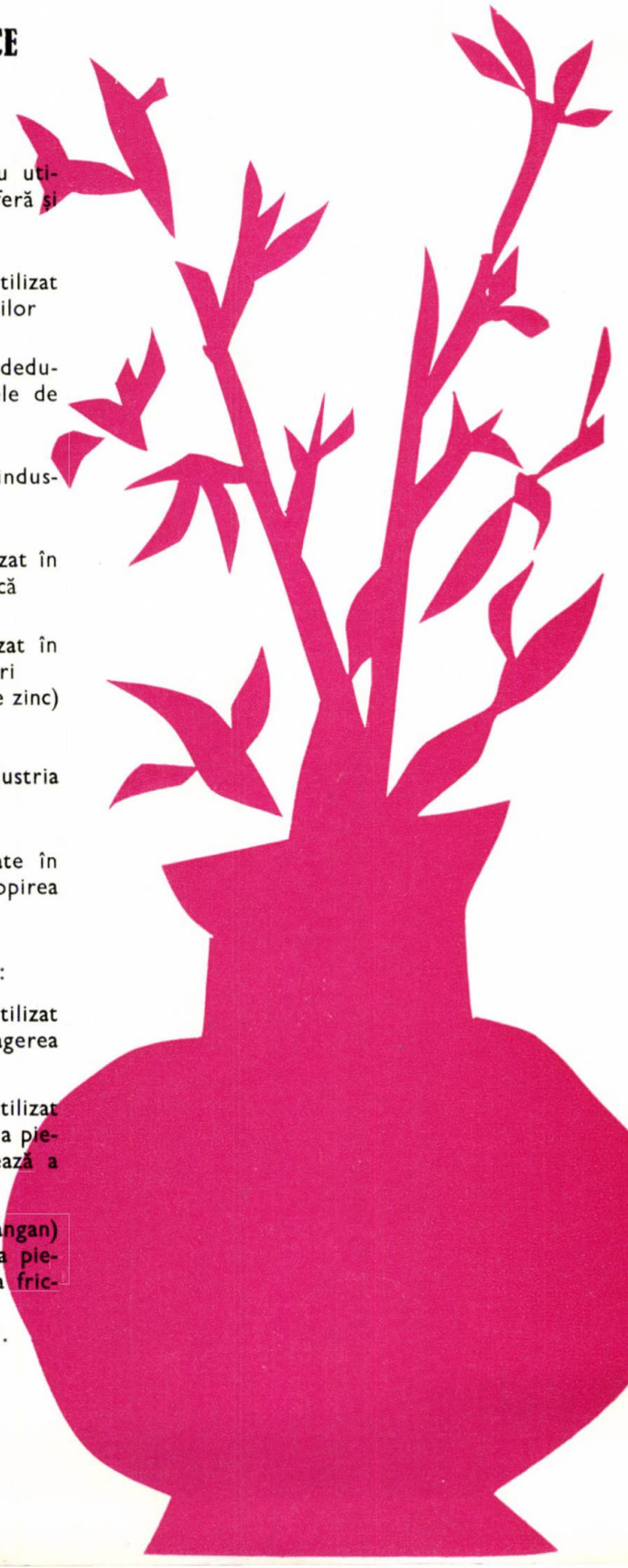
Săruri de topire utilizate în industria alimentară la topirea brînzeturilor

Săruri de fosfatare:

Tip I (pe bază de zinc) utilizat pentru fosfatarea şi tragerea ţevilor la rece

Tip II (pe bază de zinc) utilizat pentru fosfatarea la cald a pieselor metalice ce urmează a fi ulterior vopsite

Tip III (pe bază de mangan) utilizat pentru fosfatarea pieselor metalice supuse la fricţiune
Sare de degresare S.D.I.



## PRODUSE SULFURICE

Acid sulfuric utilizat în industriile: îngrăşămintelor, petrolieră, metalurgică, textilă
Acid sulfuric pentru acumulatori

Sulfat de sodiu anhidru utilizat în industria detergenţilor şi a hîrtiei. Oleum 65% $SO_3$ utilizat în industria coloranţilor şi în sinteze organice

Pirosulfit de potasiu utilizat în tehnica fotografică. Pirosulfit de sodiu utilizat în industria textilă, tăbăcărie, la fabricarea coloranţilor

Bioxid de sulf lichid utilizat în industria alimentară pentru conservarea fructelor

Rodalit utilizat în industria textilă
Oxigen tehnic
Oxigen medicinal
Ultramarin tip T
Hidrosulfit de sodiu tehnic

E 1446

Nr. 5
MAI
VOL. 20
1969

# REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI
INDUSTRIEI CHIMICE
ŞI AL CONSILIULUI NAŢIONAL
AL INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Cuprins

N. RĂDULESCU 273—282 **Influenţa solventului asupra reacţiilor de substituţie electrofilă la carbonul saturat, decurgînd prin carbanioni**

S. ŞERBAN, C. FĂGĂRĂŞANU, M. COTIGĂ şi C. LEVINŢA 283—286 **Activitatea unor catalizatori în procesul de amonoliză oxidativă a propenei şi i-butenei**

GH. PRIA, P. IACOBESCU, D. PAPA şi S. NICOLAU 287—289 **Hidrogenarea produşilor nesaturaţi şi a compuşilor carbonilici existenţi în alcoolul butilic**

I. VODNAR 291—294 **Hidroperoxidarea fenilciclohexanului**

I. HUDEA, M. BOERESCU, M. PETRESCU şi C. CAZACU 295—296 **Gazul metan, materie primă pentru fabricarea îngrăşămintelor cu azot şi a metanolului în Republica Socialistă România**

P. TOMESCU 297—302 **Posibilităţi de mărire a capacităţii cuptoarelor electrice de carbid de la Combinatul chimic-Tîrnăveni**

C. FIROIU şi O. IONESCU 303—305 **Contribuţie privind depunerea galvanică a fierului lucios**

FR. GOTHARD, C. IACOB şi G. BRASAT 307—312 **Studiul echilibrului lichid-vapori în sistemul acetat de vinil-acrilonitril-apă la presiune normală**

W. KRAFT 313—318 **Probleme actuale ale calculaţiei preţului de cost al producţiei în industria chimică. Criterii de repartiţie a cheltuielilor indirecte**

D. MARCUS şi H. OZARCHEVICI 319—323 **Consideraţii asupra analizei cantitative a platinei din catalizatorii de reformare, uzaţi**

COMITETUL DE REDACŢIE
AL REVISTEI DE CHIMIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. docent ing. **E. Bratu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. **A. Constantinescu**, ing. **F. Cuiban**, ing. **A. Deaconescu**, acad. prof. dr. **C. Drăgulescu**, ing. **D. Goidea**, ing. **G. Manolescu**, acad. prof. dr. docent ing. **C. D. Neniţescu**, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. docent **I. V. Nicolescu**, ing. **P. Olteanu**, ing. **B. Roşca**, prof. dr. docent ing. **G. C. Suciu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. **I. Velea**, prof. dr. docent ing. **M. Zapan**.

Redactor
ing. **Nelia Mihăilă**

*Fotografia de pe copertă reprezintă: un aspect din uzina de aluminiu-Slatina*

## SCURTE COMUNICĂRI

GH. POPESCU şi M. DURA: *Determinarea radiochimică a hidrogenului sulfurat din aer cu un aparat portabil* *p. 290*

I. BACIU şi A. PENCIU: *Sinteze în clasa dibenz-p-dioxinului. Sinteza 2,7-difluor-dibenz-p-dioxinului* *p. 305*

## CRONICĂ

306

## PROTECŢIA MUNCII

P. IONESCU: *Cauzele exploziilor prafului de bisfenol-A şi unele măsuri de prevenire* *p. 324*

## AM REŢINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ...

326—332

## DOCUMENTARE

333—336

# romania

# ipran

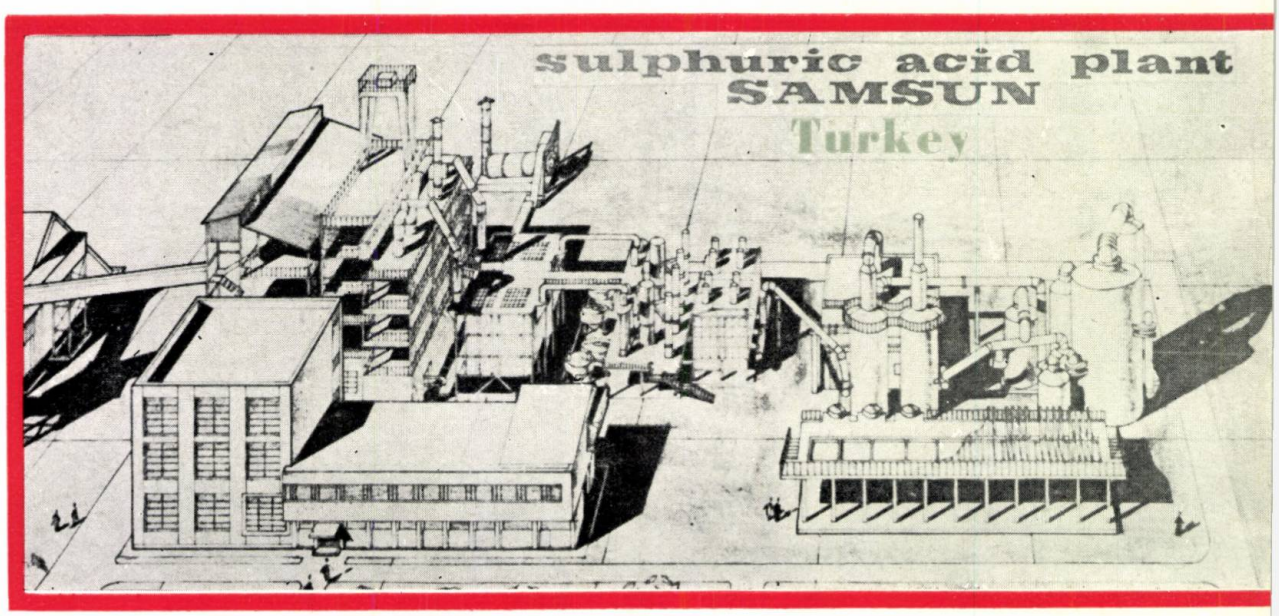
## Inorganic chemistry and fertilizer engineering institute

## BUCHAREST

19–21 M. EMINESCU STREET
TELEPHONE 11.79.40 – TELEX 1

Has an over 20 years activity in :

- ENGINEERING
- PLANNING
- STUDIES
- TECHNICAL ADVICE
- TECHNICAL ASSISTANCE
- DESIGNING WORKS




BASED UPON A LONG INDUSTRIAL EXPERIENCE, ACHIEVES :

- Nitrogen fertilizers (ammonia, urea, ammonium nitrate) and nitric acid
- Phosphatic and compound fertilizers (single and triple superphosphates, DAP etc.)
- Sulphuric acid plants on pyrite basis according to Lurgi licence applying the BASF roasting with fluidized bed procedure
- Sulphuric acid plants on the basis of non-ferrous metallurgy gases
- Chlorosulphonic acid
- Liquid $SO_2$ plants
- Production of ammonia soda and derivate products'such as : caustic soda, refined sodium bicarbonate of industrial and phar, maceutical type, sodium silicate, ionosil
- Inorganic products : alkaline phosphates, phosphating salts, sulphites, sulphates (aluminium sulphate, sodium sulphate), cuprous chloride, sodium dichromate, barium salts etc.
- Pigments (iron oxides, zinc and chrome pigments, iron blue, ultramarine blue etc.)

INDUSTRIALEXPORT

2, GABRIEL PÉRI STREET
TELEPHON 14.18.50 TELEX 114, 214, 215

# CONTENTS


N. RĂDULESCU

**The influence of the solvent on the electrophilic substitution reactions developing by carbanions in the saturated carbon 273**

S. ŞERBAN, C. FĂGĂRĂŞANU, M. COTIGĂ, C. LEVINŢA

**The activity of some catalysts in the oxidating amonolysis process of propene and i-butene ..... 283**

GH. PRIA, P. IACOBESCU. D. PAPA, S. NICOLAU

**The hydrogenation of non-saturated products and carboxilic compounds existing in the butylic alcohol ..... 287**

I. VODNAR

**The hydroperoxidation of phenylcyclohexane ..... 291**

I. HUDEA, M. BOERESCU, M. PETRESCU, C. CAZACU

**The methane gas as a raw material for the manufacture of N fertilizers and methanol in Romania ..... 295**

P. TOMESCU

**Possibilities of increasing the capacity in the electric carbide furnaces from the Tîrnăveni Chemical Combine ..... 297**

C. FIROIU, O. IONESCU

**Contribution to the galvanic depositing of glossy iron ..... 303**

Fr. GOTHARD, C. IACOB, G. BRASAT

**The study of the liquid-vapours equilibrium in the vinyl acetate-acrylonitrile-water at normal pressure ..... 307**

W. KRAFT

**Some present problems of the calculation of production costs in the chemical industry. Distribution criteria for indirect costs 313**

D. MARCUS, H. OZARCHEVICI

**Some considerations concerning the quantitative analysis of platinum in worn reforming catalysts ..... 319**

BRIEF REPORTS

GH. POPESCU, M. DURA

**The radiochemical determination of sulphuretted hydrogen in the air with a portable apparatus ..... 290**

I. BACIU, A. PENCIU

**Syntheses in the class of dibenz-p-dioxine. The synthesis of 2,7-difluore-dibenz-p-dioxine ..... 305**

LABOUR PROTECTION

P. IONESCU

**The causes and ways of preventing the bisphenol powder explosions..... 324**


N. Rădulescu: **The influence of the solvent on the electrophilic substitution reactions developing by carbanions in the saturated carbon**


The paper contains a study concerning the influence of solvents in the electrophilic substitution reactions developing by carbanions. Two aspects of the problem are discussed, namely the influence of the solvent on the reaction speed and on the steric course of the reaction. The different types of electrophilic substitution in the saturated carbon involving covalent bond breakings: C — H, C — C' C — N, C — O are studied.

Mechanisms for different types of electrophilic substitution in the saturated carbon are presented and discussed. They can explain the intervention way of the solvent in choosing the steric course of these reactions. It is suggested to correlate the steric course of the electrophilic substitutions in the saturated carbon with the solvation capacity of the solvent for carbanions. A new type of intermediate in these reactions making it possible to interpret the influence of solvents on the steric course of the reactions is proposed.



Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 5, p. 273
D.C. 620.197.3


S. Serban, C. Făgărăşanu, M. Cotigă, C. Levinţa: **The activity of some catalysts in the oxidating amonolysis process of propene and i-butene**


After presenting the reactions considered for determining the activity od some catalysts, the authors describe the working technics (the types of catalytic reactors) used for directing these reactions. The relation with the maximum activity of the bismuth-molybdenum system is studied and so are the influence of some additions to the basic catalyst and the activity of some catalysts with different systems.



Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 5, p. 283
D.C. 661.715.333/.334:66.094.37


Gh. Pria. P. Iacobescu, D. Papa, S. Nicolau: **The hydrogenation of non-saturated products and carboxilic compounds existing in the butylic alcohol**


The optimum parameters of hydrogenation in liquid phase on a nickel catalyst deposed on diatomite of the non-saturated and carbonilic compounds contained by the rectified industrial butanol have been studied in order to improve the quality of this product.

The specificity of the catalyst used to the hydrogenation reaction of the double bonds and to the hydrogenation reaction of the carbonilic groups has also been analysed.



Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 5, p. 287
D.C. 661.722:66.094.1


I. Vodnar: **The hydroperoxidation of phenylcyclohexane**


The results are given of tests involving the hydroperoxidation of phenylcyclohexane with technical oxygen using a laboratory installation which also allowed to follow the reaction kinetics. The effect on the hydroperoxidation process of the following parameters was studied: temperature, hydroperoxidation duration, phenylcyclohexane concentration in the sample studied, effect of different initiators ccumen hydroxide, tertiary butyl hydroxide, phenylcyclohexane hydroxide, several anionites and sodium adipate) and oxygen flow. The maximum hydroperoxide concentration obtainable in different working conditions as well as the thermic decomposition of the hydroperoxidation product have also been followed.



Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 5, p. 291
D.C. 547.592.1:66.094.3


P. Tomescu: **Possibilities of increasing the capacity in the electric carbide furnaces from the Tîrnăveni Chemical Combine.**


All the possibilities including the theoretical ones which can finally lead to the increase of the real power of electric carbide furnaces existing at the Tîrnăveni Chemical Combine as well as to an improved efficiency and lower specific consumption of electric energy are examined.



Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 5, p. 297
D.C. 66.041.38:661.842.621


C. Firoiu, O. Ionescu: **Contribution to the galvanic depositing of glossy iron**


The obtention directly from the bath of glossy iron deposits at high current densities has been followed The influence was studied of the current density, pH temperature and stirring on the yield and quality of the deposits obtained from the sulphate-based electrolytes.

Very good deposits are obtained up to a thickness of 5—6 μ.

The experimental deposits of ternary alloys Fe—Ni—Cr based on the composition of the electrolytes studied in this paper gave promising results.



Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 5, p. 303
D.C. 669.1:621.357

# СОДЕРЖАНИЕ


Н. РЭДУЛЕСКУ
**Влияние сольвента на реакции электрофильного замещения у насыщенного углерода проходящие через карбанионы ..... 273**

С. ШЕРБАН, К. ФЭГЭРЭШАНУ, М.КОТИГЭ, В. ЛЕВИНЦА
**Действие ряда катализаторов в процессе окислительного аммонализа пропилена и i-бутилена 283**

Г. ПРИЯ, П. ЯКОБЕСКУ, Д. ПАПА, С. НИКОЛАУ
**Гидрогенизация ненасыщенных продуктов и карбонильных компонентов имеющихся в бутиловом спирте ..... 287**

И. ВОДНАР
**Гидропероксидирование фенилциклогексана ..... 291**

И. ХУДЯ, М. БОЕРЕСКУ, М. ПЕТРЕСКУ, К. КАЗАКУ
**Газ метан, сырье для производства азотных удобрений и метанола в Румынии ..... 295**

П. ТОМЕСКУ
**Возможности повышения мощности в карбидных электрических печах Химического Комбината из Тырнэвень ..... 297**

К. ФИРОЮ, О. ИОНЕСКУ
**К вопросу гальванического отложения блестящего железа.. 303**

Фр. ГОТАРД, К. ЯКОБ, Г. БРАСАТ
**Изучение равновесия жидкость-водяной пар в системе винилового ацетата-акрилонитрил при нормальном давлении..... 307**

В. КРАФТ
**Актуальные вопросы по себестоимости производства в химической промышленности. Критерии по распределению косвенных расходов 313**

Д. МАРКУС, Х. ОЗАРКЕВИЧ
**В связи с количественным анализом платины в отработанных катализаторах реформинга..... 319**

**КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ**

Гх. ПОПЕСКУ, М. ДУРА
**Радиохимическое определение сероводорода в воздухе портативным аппаратом ..... 290**

И. БАЧУ, А. ПЕНЧУ
**Синтез класса дибенз-р-диоксина. Синтез 2,7 дифтор-дибенз-р-диоксина ..... 305**

**ОХРАНА ТРУДА**

П. ИОНЕСКУ
**Причины взрыва бисфенолового порошка А и ряд мероприятий по его предупреждению ..... 324**


Н. Рэдулеску: **Влияние сольвента на реакции электрофильного замещения насыщенного углерода, проходящие через карбанионы.**


Работа представляет собой изучение воздействия сольвента в реакциях электрофильного замещения проходящих через карбанионы, в котором обсуждаются два аспекта этого вопроса: воздействие сольвента на реакционную скорость и воздействие сольвента на стерический ход реакции. Изучают различные типы электрофильного замещения у насыщенных углеродов, предполагая прорывы в совалентных соединениях С—Н, С—С, С—N, С—О. Приводят и обсуждают механизмы для различных типов электрофильного замещения у насыщенного углерода, механизмы которые могут объяснить способ посредничества сольвента в выборе стерического хода этих реакций. Предлагают провести корелляцию стерического хода электрофильных замещенных у насыщенного углерода со сольватационной мощностью сольвента для карбанионов и предлагают новый тип посредника для этих реакций, на основание которого можно объяснить воздействие сольвента на стерический ход реакции.



Rev. Chim. **20,** 1969, nr. 5, p. 273
Д.К. 620.197.3


С. Шербан, К. Фэгэрэшану, М. Котигэ, В. Левинца: **Действие ряда катализаторов в процессе окислительного аммонализа пропилена и i-бутилена**


После описания соответствующих реакций по определению действия ряда катализаторов, излагается применение рабочей техники (типы каталитических реакторов) в прохождении этих реакций. Изучают отношение максимального действия бисмут-молибден, потом влияние ряда добавок к основному катализатору, а также работу ряда катализаторов различных систем.



Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 5, p. 283
Д.К. 661.715.333.334: 66.094.37


Г. Прия, П. Якобеску, Д. Папа, С. Николау: **Гидрогенизация ненасыщенных продуктов и карбонильных компонентов имеющихся в бутиловом спирте**


Изучали оптимальные параметры гидрогенизации в жидкой фазе на никелевом катализаторе с отложением на диатомите ненасыщенных карбонильных соединений содержащихся в очищенном промышленном бутаноле, с целью сохранения его качеств. Установили: давление и рабочую температуру, а также удельную нагрузку и оптимальное отношение бутанол: водород. Анализировали также специфичность применяемого катализатора в отношении реакции по гидрогенизации двойных связей и реакции по гидрогенизации карбонильных групп.



Rev. Chim, **20**, 1969, nr. 5, p. 287
Д.К. 661.722: 66.094.1


И. Воднар: **Гидропероксидирование фенилциклогексана**


Приводят опытные результаты полученные при гидропероксидировании фенилциклогексана техническим кислородом при помощи лабораторной установки позволяющей наблюдать кинетику реакции. Изучали эффекты которые производят на гидропероксидирование следующие параметры: температура, продолжительность гидропероксидирования, концентрация фенилциклогексана в отобранной рабочей пробе, эффект различных инициаторов (гидроксид кумена, гидроксид третичного бутила, гидропероксид фенилциклогексана, различные аниониты и адипат натрия) и дебит кислорода. Наблюдали также максимальную концентрацию гидропероксида, которую можно получить в различных условиях работы и термическое разложение продукта гидропероксидирования.



Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 5, p. 291
Д.К. 547.592.1: 66.094.3


П. Томеску: **Возможности повышения мощности в карбидных электрических печах Химического Комбината из Тырнэвень**


Рассматриваются все возможности, включительно и теоретические, которые могут привести в заключении к увеличению эффективной мощности электрических карбидных печей, имеющихся на Химическом Комбинате в Тырнэвень, а также и к улучшению выхода и удельного расхода электроэнергии.



Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 5, p. 297
Д.К. 66.041.38: 661.842.621


К. Фирою, О. Ионеску: **К вопросу гальванического отложения блестящего железа**


Наблюдали получение непосредственно из ванны, отложения блестящего железа при большой плотности тока. Изучали влияние плотности тока, температуры, pH и взбалтывнаие раствора, на выход и качество полученных отложений из электролитов на сульфатной основе. Получили очень хорошие отложения с толщиной до 5—6 μ. Попытки по отложению третичных сплавов Fe-Ni-Cr, имея в качестве основы состав электролитов изучаемых в этой работе дали обнадеживающие результаты.



Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 5, p. 303
Д.К. 669.1: 621.357

# INHALT


N. RĂDULESCU

**Einfluss des Lösungsmittels auf die durch Karbanionen erfolgende elektrophile Substitutionsreaktion beim gesättigten Karbon ..... 273**

S. ŞERBAN, C. FĂGĂRĂŞANU, M. COTIGĂ, C. LEVINŢA

**Wirkungsweise einiger Katalysatoren im Prozess der Oxydativamonolyse des Propans und i-Butans ..... 283**

GH.PRIA, P.IACOBESCU, D.PAPA, S.NICOLAU

**Hydrierung der ungesättigten und karbonylischen Erzeugnisse im Buthylalkohol 287**

I. VODNAR

**Hydroperoxydation des Phenylzyklohexans ..... 291**

I. HUDEA, M. BOERESCU, M. PETRESCU, C. CAZACU

**Methangas, Rohstoff für die Herstellung der Stickstoffdüngemittel und des Methanols in unserem Lande ..... 295**

P. TOMESCU

**Möglichkeiten der Leistungssteigerung der elektrischen Karbidöfen im Chemiekombinat Tîrnăveni ..... 297**

C. FIROIU, O. IONESCU

**Beitrag zur galvanischen Absetzung des Glanzeisens ..... 303**

FR. GOTHARD, C. IACOB, G. BRASAT

**Untersuchung des Flüssig-Dampf-Gleichgewichts im System Vinylazetat-Akrylnitril-Wasser bei Normaldruck ..... 307**

W. KRAFT

**Aktuelle Probleme der Berechnung des Gestehungspreises in der Chemieindustrie. Verteilungskriterien der indirekten Ausgaben ..... 313**

D. MARCUS, H. OZARCHEVICI

**Betrachtungen in bezug auf die quantitative Analyse des Platins in verbrauchten Reformingkatalysatoren ..... 319**

KURZREFERATE

GH. POPESCU, M. DURA

**Radiochemischer Nachweis des Schwefelwasserstoffs in der Luft mit einem tragbaren Gerät ..... 290**

I. BACIU, A. PENCIU

**Synthese in der Klasse des Dibenz-p-Dioxyns. Synthese des 2,7-Difluor-Dibenz-p-Dioxyns ..... 305**

ARBEITSSCHUTZ

P. IONESCU

**Ursachen der Explosion des Bisphenolstaubs A und einige Vorbeugungsmassnahmen ..... 324**


N. Rădulescu: **Einfluss des Lösungsmittels auf die, durch Karbanionen erfolgende elektrophile Substitutionsreaktion beim gesättigten Karbon**

Der Verfasser analysierte den Einfluss des Lösungsmittels bei elektrophilen Substitutionsreaktionen und behandelt zwei Aspekte dieses Problems: Einfluss des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwingkeit und Einfluss des Lösungsmittels auf den sterischen Verlauf der Reaktion.

Es werden verschiedene Arten der elektrophilen Substitution des gesättigten Karbons untersucht, die einen Bruch der kovalenten Verbindungen C — H, C — C, C — N und C — O voraussetzen.

Es werden die Vorgänge bei verschiedenen Arten der elektrophilen Substitution bei gesättigtem Karbon dargelegt und erläutert, woduch die Wirkungsweise des Lösungsmittels für die Auswahl des sterischen Verlaufs dieser Reaktionen erklärt werden kann. Es wird vorgeschlagen eine Korrealtion des sterischen Verlaufs der eletrophilen Substitution bei gesättigtem Karbon, mit der Lösungskapazität des Lösungsmittes für Karbanionen vorzunehmen und einen neuen Zwischenstoff in diesen Reaktionen zu verwenden, durch den der Einfluss des Lösungsmittels auf den sterischen Verlauf der Reaktion ermittelt werden kann.


Rev. Chim. **20,** 1969, nr. 5, p. 273

D.K. 620.197.3


S. Şerban, C. Făgărăşanu, M. Cotigă, C. Levinţa: **Wirkungsweise einiger Katalysatoren im Prozess der Oxydativammonolyse des Propans und i-Butans**

Nach einer Darlegung der Reaktionen für die Bestimmung der Wirkungsweise einiger Katalysatoren, wird die angewandte Arbeitstechnik (Arten der katalytischen Reaktoren) bei der Führung dieser Reaktionen beschrieben. Es wurde das Verhältnis zur maximalen Tätigkeit des Systems Wismut-Molybdän, der Einfluss einiger Zusätze zum Grundkatalysator und die Wirkung einiger Katalysatoren mit verschiedenen Systemen untersucht.


Rev. Chim. **20,** 1969, nr. 5, p. 283

D.K. 661.715.333/.334:66.094.37


Gh. Pria, P. Iacobescu, D. Papa, S. Nicolau: **Hydrierung der ungesättigten und karbonylischen Erzeugnisse im Buthylalkohol**

Es werden die Optimalparameter der Hydrierung der ungesättigten und karbonylischen Verbindungen im rektifizierten Butanol für Industriezwecke im Hinblick auf die Gewährleistung ihrer Qualität untersucht. Die Hydrierung erfolgt in flüssiger Phase mit Nickelkatalysatoren auf Diatomitträger. Es werden Arbeitsdruck und- temperatur, spezifische Beschickung und Molarverhältnis zwischen Butanol und Wasserstoff festgelegt. Ferner wird die spezifische Eigenschaft des verwendeten Katalysators gegenüber der Hydrierungsreaktion der Doppelbindungen und gegenüber der Hydrierungsreaktion der Karbonylgruppen analysiert.


Rev. Chim. **20,** 1969, nr. 5, p. 287

D.K. 661.722:66.094.1


I. Vodnar: **Hydroperoxydation des Phenylzyklohexans**

Es werden die Versuchsergebnisse dargelegt, die bei der Hydroperoxydation des Phenylzyklohexan mit technischen Sauerstoff in einer Laboranlage erzielt wurden. Auf diese Weise war es möglich auch die Kinetik der Reaktion zu verfolgen. Die Wirkung folgender Parameter auf den Hydroperoxydationsprozess wurde verfolgt: Temperatur, Dauer der Hydroperoxydation, Konzentration des Phenylzyklohexans in Proben, die während der Arbeit entnommen wurden, ferner die Wirkung verschiedener Anreger (Kumenhydroxyd, Buthylhydroxyd, Tertiärhydroxyd, Phenylzyklohexan-Hydroxyd, verschiedene Anionenaustauscher und Natriumadipin) und schliesslich die Sauerstoffzufuhr.

Der Verfasser verfolgte desgleichen die maximale Hydroperoxydkonzentration, die unter verschiedenen Arbeitsbedingungen erzielt werden kann, wie auch die thermische Zersetzung des Hydroperoxydationsprodukts.


Rev. Chim. **20,** 1969, nr. 5, p. 291

D.K. 547.592.1:66.094.3


P. Tomescu: **Möglichkeiten der Leistungssteigerung der elektrischen Karbidöfen im Chemie kombinat-Tîrnăveni**

Es werden alle Möglichkeiten, einschliesslich jene mit theoretischem Charakter untersucht, die zu einer Steigerung der effektiven Leistung der elektrischen Karbidöfen im Chemiekombinat, sowie zu einer Verbesserung des Wirkungsgrades und einer Senkung des Kraftstromverbrauchs führen können.


Rev. Chim. **20,** 1969, nr. 5, p. 297

D.K. 66.041.38:661.842.621


C. Firoiu, O. Ionescu: **Beitrag zur galvanischen Absetzung des Glanzeisens**

Die Verfasser versuchten unmittelbar im Bad eine Glanzabsetzung des Eisens bei hoher Stromdichte zu erzielen.

Dabei untersuchten sie den Einfluss der Stromstärke, der Temperatur, des pH-Werts und der Bewegung auf den Wirkungsgrad und die Qualität der, in Elektrolyte auf Sulfatbasis hergestellten Uberzüge. Es wurden gute Absetzungen bis zu einer Dicke von 5—6 μ erzielt.

Die Absetzungen der Ternärlegierungen Fe-Ni-Cr auf der Grundlage der untersuchten Elektrolytzusammensetzung ergaben versprechende Ergebnisse.


Rev. Chim. **20,** 1969, nr. 5, p. 303

D.K. 669.1:621.357

# SOMMAIRE


N. RĂDULESCU
**L'influence du solvant sur les réactions de substitution électrophile découlant par carbanions chez le carbone saturé.. 373**

S. ŞERBAN, C. FĂGĂRĂŞANU, M. COTIGĂ C. LEVINŢA
**L'activité de certains catalyseurs dans le processus d'amonolyse oxydative du propène et de l'i-butène ..... 283**

GH. PRIA, P. IACOBESCU, D. PAPA, S. NICOLAU
**L'hydrogénation des produits non-saturés et des composés carboniliques existant dans l'alcool butylique ..... 287**

I. VODNAR
**L'hydroperoxydation du phénylcyclohexane ..... 291**

I. HUDEA, M. BOERESCU, M. PETRESCU, C. CAZACU
**Le gaz méthane en tant que matière première pour la fabrication des engrais azotés et du méthanol en Roumanie..... 295**

P. TOMESCU
**Possibilités d'accroître la capacité des fours électriques de carbide au Combinat Chimique de Tîrnăveni ..... 297**

C. FIROIU, O. IONESCU
**Contribution au dépôt galvanique du fer luisant. 303**

FR. GOTHARD, C. IACOB, G. BRASAT
**L'étude de l'équilibre liquide-vapeurs dans le système acétate de vinyl-acrylonitrile-eau, à pression normale. ..... 307**

W. KRAFT
**Problèmes actuels de la calculation du prix de revient de la production dans l'industrie chimique. Critères de répartition des dépenses indirectes ..... 313**

D. MARCUS, H. OZARCHEVICI
**Considérations sur l'analyse quantitative de la platine des catalyseurs de reforming usés ..... 319**

BRÈVES COMMUNICATIONS

GH. POPESCU, M. DURA
**La détermination radiochimique de l'hydrogène sulfuré dans l'air à l'aide d'un appareil portable ..... 290**

I. BACIU, A. PENCIU
**Synthèses dans la classe du dibenz-p-dioxine. La synthèse du 2,7-difluor-dibenz-p-dioxine ..... 305**

PROTECTION DU TRAVAIL

P. IONESCU
**Les causes des explosions de la poudre de bisphénol et certains moyens de les prévenir ..... 324**



N. Rădulescu: **L'influence du solvant sur les réactions de substitution électrophile découlant par carbanions chez le carbone saturé**

L'article contient une étude sur l'influence du solvant dans les réactions de substitution électrophile découlant par carbanions et discute deux aspects du problème: l'influence du solvant sur la vitesse de réaction et l'influence du solvant sur le cours stérique de la réaction. On étudie différents types de substitution électrophile chez le carbone saturé, impliquant des ruptures de liens covalents: C — H, C — C, C — N, C — O.

On présente et on discute des mécanismes pour différents types de substitution électrophile chez le carbone saturé, mécanismes qui peuvent expliquer le mode d'intervention du solvant dans le choix du cours stérique de ces réactions. On suggère de corréler le cours stérique des substitutions électrophiles chez le carbone saturé avec la capacité de solvatation du solvant pour carbanions et on propose un nouveaux type d'intermédiaire dans ces réactions sur la base duquel on peut interpréter l'influence du solvant sur le cours stérique des réactions.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 5, p. 273
C.D. 620.197.3

S. Şerban, C. Făgărăşanu, C. Cotigă, C. Levinţa: **L'activité de certains catalyseurs dans le processus d'amonolyse oxydative du propène et de l'i-butène**

Après une présentation des réactions considérées pour la détermination de l'activité de certains catalyseurs, on expose la technique de travail utilisée (les types de réacteurs catalytiques) dans la conduite de ces réactions. On étudie le rapport avec l'activité maximum du système bismuth-molybdène, l'influence de certaines additions au catalyseur de base, ainsi que l'activité de certains catalyseurs à systèmes différents.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 5, p. 283
C.D. 661.715.333/.334:66.094.37

Gh. Pria, O. Iacobescu, D. Papa, S. Nicolau: **L'hydrogénation des produits non-saturés et des composés carboniliques existant dans l'alcool butylique**

On étudie les paramètres optimums de l'hydrogénation en phase liquide sur catalyseur de nickel déposé sur diatomite, des composés non-saturés et carboniliques contenus dans le butanol industriel rectifié en vue d'assurer la qualité de celui-ci. On établit: la pression et la température de travail, ainsi que la charge spécifique et la rapport molaire optimum butanol: hydrogène. On analyse également la spécificité du catalyseur utilisé par rapport à la réaction d'hydrogénation des doubles liens et à la réaction d'hydrogénation des groupes carboniliques.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 5, p. 287
C.D. 661.722:66,094.1

I. Vodnar: **L'hydroperoxydation du phénylcyclohexane**

On présente les résultats expérimentaux obtenus à l'hydroperoxydation du phénylcyclohexane à oxygène technique, en utilisant une installation de laboratoire qui a permis de suivre aussi la cynétique de la réaction. On a étudié l'effet exercé sur le processus d'hydroperoxydation par les paramètres suivants: température, durée d'hydroperoxydation, concentration du phénylcyclohexane dans l'échantillon pris à l'étude, effet des différents initiateurs (hydroxyde de cumin, hydroxyde de butyl tertiaire, hydroxyde de phénycyclohexane, différents anionites et adipate de sodium) et débit d'oxygène. On a étudié également la concentration maximum d'hydroperoxyde qui peut être réalisée dans différentes conditions de travail, ainsi que la décomposition thermique du produit d'hydroperoxydation.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 5, p. 291
C.D. 547.592.1:66.094.3

P. Tomescu: **Possibilités d'accroître la capacité des fours électriques de carbide au Combinat Chimique de Tîrnăveni**

On examine toutes les possibilités y compris celles à caractère théorique qui pourraient aboutir à l'augmentation de la puissance effective des fours électriques de carbide existant au Combinat chimique de Tîrnăveni, ainsi qu'à l'amélioration du rendement et de la consommation spécifique d'énergie électrique.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 5, p. 297
C.D. 66.041.38:661.842.621

C. Firoiu, O. Ionescu: **Contribution au dépôt galvanique du fer luisant**

On a essayé d'obtenir directement du bain les dépôts luisants de fer à des densités du courant élevées. L'influence de la densité du courant, de la température, du pH et de l'agitation sur le rendement et la qualité des dépôts obtenus des électrolytes à base de sulfate a été étudiée. De très bons dépôts ont été obtenus jusqu'à l'épaisseur de 5—6 μ. Les essais concernant le dépôt des alliages ternaires Fe—Ni—Cr, ayant comme base la composition des électrolytes étudiés dans l'article ont donné des résultats prometteurs.

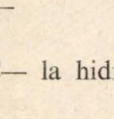
Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 5, p. 303
C.D. 669.1:621.357

N. Rădulescu

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

# INFLUENȚA SOLVENTULUI ASUPRA REACȚIILOR DE SUBSTITUȚIE ELECTROFILĂ LA CARBONUL SATURAT, DECURGÎND PRIN CARBANIONI

În chimia organică, numeroase reacții sînt cunoscute ca fiind substituții electrofile care decurg prin carbanioni intermediari. Printre acestea se numără reacțiile de schimb izotopic la carbonul saturat în cataliză bazică, reacțiile de scindare a unor alcoxizi



de tipul —C—C— la hidrocarbura și cetona corespunzătoare, izomerizările olefinelor în cataliză bazică, numeroase transpoziții în sisteme carbanionice, reducerile Kijner Wolf ale hidrazonelor aldehidelor și cetonelor etc.

Studiul acestor reacții, fundamentat de D. J. Cram încă din anul 1959, în plină desfășurare în prezent, a prilejuit, pe lîngă pătrunderea în intimitatea mecanismelor acestor reacții, trasarea direcțiilor principale de cercetare în domeniul carbanionilor, domeniu mai puțin studiat și deloc sistematizat anterior, deși important din punct de vedere teoretic și aplicativ.

În cadrul studiilor asupra substituției electrofile la carbonul saturat decurgînd prin carbanioni, influența solventului a ocupat un loc important, fiind privită din două puncte de vedere distincte: influența solventului asupra vitezei reacției de substituție electrofilă și influența solventului asupra cursului steric al acestei reacții.

## I. Influența solventului asupra vitezei de reacție în substituția electrofilă la carbonul saturat

O reacție de substituție electrofilă decurgînd prin intermediul carbanionului se reprezintă formal și simplificat în două etape:

1) $RX \rightarrow R^- + X^+$, formarea carbanionului în etapa determinantă de viteză ruperea legăturii $RX$;

2) $R^- + Y^+ \rightarrow RY$, reacția carbanionului cu un electrofil prezent în mediu.

Ionizarea legăturii $RX$ și formarea carbanionului nu au loc de la sine nici chiar în solvenți disocianți, o bază care să ușureze îndepărtarea electrofilului $X^+$ fiind neapărat necesară pentru realizarea acestei etape. Deoarece baza catalizator este cea care promovează ruperea $RX$ (etapa lentă determinantă de viteză), se poate presupune că viteza de reacție va fi determinată de activitatea catalitică a bazei, dependentă la rîndul său de solvatarea acesteia.

Numeroase lucrări au scos în evidență influența solventului asupra vitezei de reacție în substituția electrofilă, accentuînd rolul fenomenului de solvatare în determinarea activității catalitice a bazei.

Studiind reacția de schimb izotopic la (+) 2-metil-3-fenil-propionitril din punct de vedere stereochimic, D. J. Cram constată că viteza de schimb izotopic și viteza de racemizare sînt influențate de natura solventului [1]. Lucrînd cu MeOH, catalizator MeOK și cu amestecuri de solvenți MeOH — dimetilsulfoxid (DMSO) tot mai bogate în DMSO, s-a constatat creșterea treptată a vitezei de racemizare a (+)2-metil-3-fenil-propionitrilului, pe măsura îmbogățirii amestecului în DMSO. În tabela 1 se dau variațiile relative ale vitezei de racemizare a (+)2-metil-3-fenil-propionitrilului cu modificarea compoziției solventului.

**Tabela 1**

VITEZELE RELATIVE DE RACEMIZARE A (+) 2-METIL-3-FENIL-PROPIONITRILULUI CU BAZE ALCOXIZI, LA 25°C.

| Nr. crt. | Solvent | Viteză relativă |
|---|---|---|
| 1 | 100% MeOH | 1 |
| 2 | 75% MeOH — 25% DMSO | $3{,}2 \cdot 10^1$ |
| 3 | 50% MeOH — 50% DMSO | $1{,}6 \cdot 10^2$ |
| 4 | 23,5% MeOH — 76,5% DMSO | $4{,}9 \cdot 10^3$ |
| 5 | 10% MeOH — 90% DMSO | $1{,}3 \cdot 10^5$ |
| 6 | 3% MeOH — 97% DMSO | $1{,}4 \cdot 10^6$ |
| 7 | 1,5% MeOH — 98,5% DMSO | $5{,}0 \cdot 10^7$ |
| 8 | 2% MeOH — 98% $(CH_2)_4SO_2$ | $7{,}8 \cdot 10^4$ |
| 9 | $(CH_3)_3COH$ — 0,01 $MH_2O$ | $1{,}4 \cdot 10^6$ |
| 10 | $(CH_3)_3COH$ — 0,003 $MH_2O$ | $4{,}2 \cdot 10^6$ |

Pentru o variație a proporției de DMSO de la 0 la 98,5% se observă creșterea vitezei relative de racemizare cu un factor de $10^7$. Constantele dielectrice similare $\varepsilon = 34$ (MeOH) și $\varepsilon = 49$ (DMSO) nu pot fi cauza acestor comportări diferite. Creșterea de viteză la înlocuirea unui solvent hidroxilic mediu de reacție cu unul aprotic dipolar (DMSO, DMF, sulfolan) a fost interpretată de D. J. Cram [1] ca datorindu-se solvatării diferite a bazelor catalizatoare (anioni alcoxidici) în cele două tipuri de solvenți. Solvenții hidroxilici solvatează puternic anionii alcoxidici, „tamponîndu-le" activitatea catalitică; solvenții aprotici dipolari solvatează slab sau deloc anionii alcoxidici, care, fiind liberi, pot să-și desfășoare întreaga activitate catalitică.

Studii asemănătoare au fost făcute de G. A. Russel și colaboratorii [2] pentru ionul t-BuO$^-$ în t-BuOH și DMSO și în amestecul lor, ducînd la concluzii similare cu cele menționate în ceea ce privește activitatea ionului t-BuO$^-$.

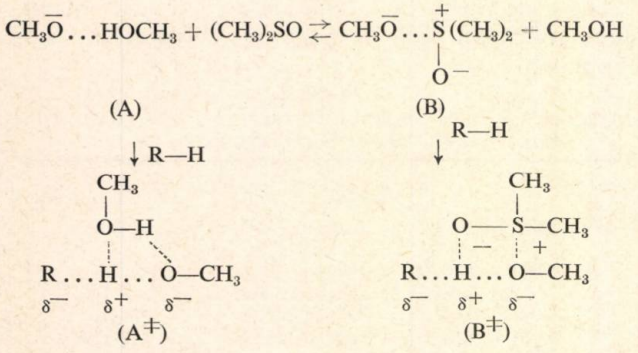
Calculul entalpiilor și al entropiilor de activare din datele de viteză pentru reacția de racemizare a (+)2-metil-3-fenil-propionitrilului duce la concluzia că creșterea vitezei de racemizare cu creșterea proporției de dimetilsulfoxid în amestecul DMSO — MeOH se datorește exclusiv scăderii entalpiei de activare, deoarece variația simultană de entropie se opune creșterii de viteză (fig. 1).

Mai sugestivă pentru interpretare este forma curbei $\log k_2$ (viteză de racemizare de ordinul II a (+)2-metil-3-fenil-propionitrilului) față de procentul DMSO în MeOH.

Forma curbei (creștere liniară aproximativ între concentrațiile de 35—80% DMSO în metanol și creșteri mai rapide la concentrații mai mari sau mai mici de DMSO) dovedește că nu o cauză unică determină variația vitezei de racemizare cu compoziția solventului pe tot intervalul de compoziție studiat.

D. J. Cram [1, 3] propune interpretarea curbei pe baza existenței unui echilibru între anionii metoxid solvatați de MeOH și cei solvatați de DMSO, adică între cele două stări inițiale A și B din ecuația prezentată în schema 1, diferite ca stabilitate:

**Schema 1**




Anionii metoxid solvatați (A) sau (B) reacționează cu RH ((+)2-metil-3-fenil-propionitrilul), trecînd prin stările de tranziție (A$^\pm$), (B$^\pm$), de asemenea, diferite ca stabilitate. Dacă (A) este mai stabil decît (B), [în (A) o legătură puternică de hidrogen între MeOH și MeO$^-$, în (B) o legătură slabă DMSO — MeO$^-$], în schimb (A$^\pm$) (două legături de hidrogen slabe între două molecule de MeOH) este mai instabil decît (B$^\pm$) (o legătură de hidrogen puternică între MeOH și DMSO).

La concentrații mici de DMSO în MeOH, cea mai mare parte din reacție decurge prin (A) și (A $^\pm$) pe măsură ce se adaugă tot mai mult DMSO,, reacția decurge după schema (A) → (B) → (B$^\pm$), din cauza stabilității mari a lui (B$^\pm$), care compensează concentrațiile nefavorabile de (A), (B). La concentrații de 35% DMSO în MeOH, întreaga reacție decurge după schema (A) → (B) → (B$^\pm$), iar creșterea treptată de viteză pînă la compoziția de 80% DMSO se datorește deplasării echilibrului de la (A) la (B) pe măsura creșterii concentrației de (B). La concentrații mai mari de 80% se observă o creștere mai accentuată a vitezei. Ea se datorește unui efect suplimentar de fixare a moleculelor de MeOH de către DMSO, ceea ce determină o scădere a cantității de MeOH disponibil, pentru solvatarea anionului metoxid. Anionul metoxid slab solvatat își manifestă mai puternic activitatea lui catalitică. S-a constatat că și sulfolanul are o comportare similară cu DMSO în ceea ce privește creșterea activității catalitice a anionilor alcoxidici existenți în mediu [1, 4].

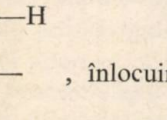
Din tabela 1 reiese că în amestecuri de sulfolan MeOH, cu compoziția 2% MeOH, 98% sulfolan, viteza de racemizare a (+)2-metil-3-fenil-propionitrilului este de $10^5$ ori mai mare decît cea în metanol pur. Această valoare este mai mică decît factorul de creștere al vitezei de racemizare a (+)2-metil-3-fenil-propionitrilului în amestec 1,5% MeOH — 98,5% DMSO, față de MeOH pur, care este $10^7$. Diferențele s-au interpretat prin ipoteza că sulfolanul este incapabil să formeze legături de hidrogen cu solvenți ca MeOH, așa că ionul metoxid rămîne mai solvatat în sulfolan decît în DMSO [1]. Diferențe între vitezele de racemizare ale (+)2-metil-3-fenil-propionitrilului există și între solvenții hidroxilici. Tabela 1 înregistrează pentru racemizarea (+)2-metil-3-fenil-propionitrilului o viteză de $10^6$ ori mai mare în t-BuOH cu t-BuOK decît în MeOH cu MeOK la aceleași temperaturi. D. J. Cram [3] consideră că diferențele de viteză de racemizare apărute ilustrează faptul că anionul metoxid în metanol este mai solvatat decît anionul t-BuO$^-$ în butanol.

Cei doi solvenți fiind asemănători, nici una dintre proprietățile măsurabile (constantă dielectrică, $pK_a$ etc.) nu poate explica această comportare diferențiată. Intervin alte fenomene care nu caracterizează, pur și simplu, solventul ca atare, ci se nasc în procesul dinamic al solvatării, definind interacțiunea solvent-anion. Singurul mijloc de a pătrunde în intimitatea unui asemenea fenomen este observarea deplasării benzilor spectrale în U.V., pentru alcoxizii corespunzători în diverși solvenți. P. von Schleyer [5], E. M. Kosower [6], A. J. Parker [7] corelează deplasările spectrale observate în spectrele diferiților ioni în diverși solvenți cu capacitățile de solvatare ale solvenților respectivi. Se consideră că efectuînd spectrele t-BuO$^-$, respectiv MeO$^-$ în DMSO, în care anionii alcoxidici nu sînt solvatați, și apoi în solvenți t-BuOH, respeciv MeOH, deplasările spectrale observate ar putea servi ca o măsură a capacității de solvatare a solventului pentru anionul respectiv. De asemenea, se consideră că diferențele de viteze de racemizare a (+)2-metil-3-fenil-propionitrilului cu MeO$^-$ în MeOH și t-BuO$^-$ în t-BuOH se pot datora cel puțin parțial și naturii diferite a celor doi alcoxizi catalizatori. Se poate aprecia în ce măsură intervine natura diferită a alcoxizilor în determinarea diferențelor de viteză, efectuînd determinări de viteză de racemizare pentru (+)2-metil-3-fenil-propionitril cu alcoxizi MeO$^-$, respectiv t-BuO$^-$ în solvent DMSO, în care anionii alcoxidici nu sînt solvatați. Diferențele de viteză de racemizare a(+)2-metil-3-fenil-propionitrilului în DMSO cu MeO$^-$ și în DMSO cu t-BuO$^-$ catalizator se poate presupune că se datoresc numai naturii diferite a bazelor catalizator, solvatarea anionilor în DMSO fiind slabă sau inexistentă.

Bazîndu-se pe diferenţele de viteză apărute în cazul racemizării (+)2-metil-3-fenil-propionitrilului în solvenţi hidroxilici şi aprotici dipolari, D. J. Cram prevede o creştere „spectaculoasă" de viteză la înlocuirea unui solvent hidroxilic cu unul aprotic dipolar în multe reacţii ale chimiei organice, în care solvatarea anionilor este hotărîtoare [1].

Reacţia de racemizare a (+)1-fenil-metoxietanului 1-deuterat este de $10^6$ ori mai rapidă în DMSO, conţinînd 0,9 M t-BuOH cu catalizator t-BuOK decît în t-BuOH cu acelaşi catalizator. Viteza de schimb izotopic a aceluiaşi compus este de $10^{13}$ ori mai mare în DMSO, conţinînd 0,9 M t-BuOH decît în MeOH cu catalizator MeOK [8]. Analog, în reacţia de racemizare a (+) N,N-dietil-2-fenil-propionamidei la 25°C cu catalizator t-BuOK înlocuirea t-BuOH cu DMSO aduce o creştere de viteză de $4 \cdot 10^5$ [1].

În cazul scindării în cataliză bazică a alcoolilor



de tipul , înlocuirea t-BuOH cu DMSO duce la o asemenea creştere de viteză, încît vitezele de reacţie în DMSO la 100°C devin comparabile cu cele în t-BuOH la 150°C [9].

Efectuînd izomerizarea olefinelor în cataliză bazică, Schriesheim [10], D. J. Cram [11] şi Price [12] au observat aceeaşi creştere de viteză de reacţie la înlocuirea unui solvent hidroxilic cu DMSO. Aceasta s-a interpretat prin scăderea activităţii catalitice a anionului alcoxidic care, nesolvatat în DMSO, se solvatează în solvenţii hidroxilici.

Scindarea în mediu bazic a eteroxizilor, reducerea Kijner-Wolf, reacţii implicînd substituţii electrofile, au loc mai rapid în DMSO decît în solvenţi hidroxilici [13, 14].

Reducerea Kijner-Wolf care în etilenglicol are loc la 180—200°C, în DMSO decurge la temperatura ambiantă [13].

Reacţia de eliminare Cope a aminoxizilor decurge la o viteză mult mai mare în DMSO ca în apă [13, 15].

Multe din reacţiile de substituţie electrofilă enumerate implică, în etapa determinantă de viteză, îndepărtarea unui proton de la un carbon slab acid. R. Steward [16] propune o funcţie termodinamică $H^-$, care măsoară capacitatea mediului de a extrage protoni de la carbonii slab acizi în condiţii de echilibru. Următoarea ecuaţie exprimă funcţia $H^-$.

$$H^- = pKa - \log \frac{[HA]}{[A^-]} = - \log \frac{a_{H^+} \cdot f_{A^-}}{f_{HA}}$$

în care:

$pK_a$ — este logaritm cu semn schimbat al constantei de aciditate:
$a_{H^+}$ — activitatea ionilor de hidrogen;
$f_{A^-}$, $f_{HA}$ — coeficienţi de activitate pentru $A^-$ şi HA.

S-a constatat că pentru o soluţie de 0,025 M MeONa în amestecuri DMSO, MeOH, valoarea funcţiei $H^-$ variază cu compoziţia solventului; ea este de 12,2 în MeOH pur şi creşte la 19,4 în 95% M DMSO şi 5% MeOH. S-a demonstrat că reprezentarea funcţiei $H^-$ faţă de compoziţia amestecului reproduce curba $\log k_2 = f$ (compoziţia amestecului) (fig. 1), dovedind că principala cauză a creşterii vitezei de reacţie este variaţia capacităţii mediului de a extrage protoni, determinată de solvatarea diferită a anionilor alcoxidici.

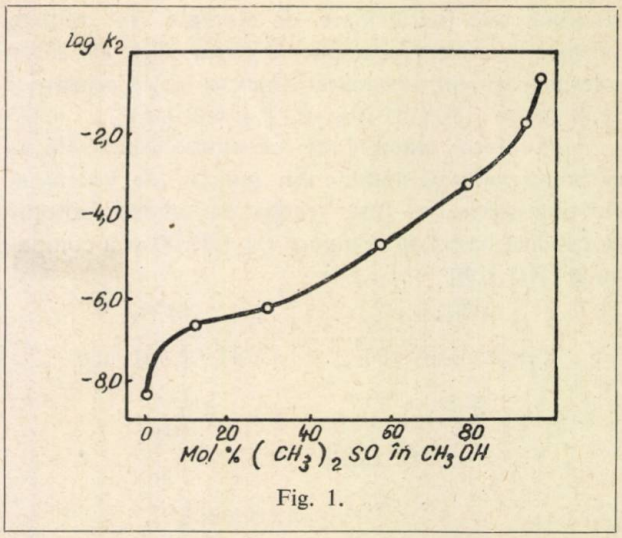


Fig. 1.

Studiul influenţei solventului asupra vitezei reacţiilor de substituţie electrofilă, de tipul celor discutate, are o importanţă teoretică şi aplicativă deosebită. El a reliefat faptul că principala cauză a variaţiei vitezei reacţiilor de substituţie electrofilă la carbonul saturat cu natura solventului o constituie solvatarea bazei catalizator, sugerînd avantajele utilizării solvenţilor aprotici dipolari în cele mai variate reacţii ale chimiei organice. Utilizarea solvenţilor aprotici dipolari în toate reacţiile organice, în care solvatarea anionilor este importantă, permite efectuarea acestor reacţii la temperaturi mai scăzute şi cu randamente mai ridicate. O serie importantă de reacţii preparative, ca dehidrohalogenarea, alchilarea carbanionilor, sinteza ftalimidică, sinteza nitroderivaţilor alifatici, sinteza nitrililor, sinteza derivaţilor halogenaţi, polimerizarea anionică pot fi realizate în condiţii deosebit de avantajoase lucrîndu-se în solvenţi aprotici dipolari. Rezultă că în această problemă sînt interesate importante industrii chimice din ţara noastră, cum sînt industria intermediarilor organici, a fibrelor sintetice, a căror influenţă asupra întregii economii este binecunoscută.

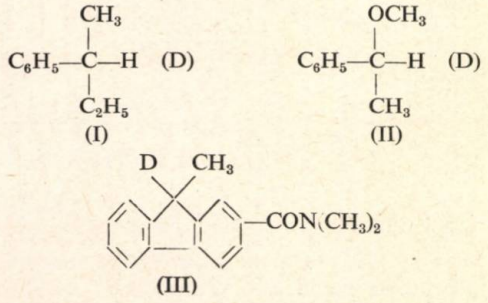
## II. Influenţa solventului asupra cursului stereochimic al reacţiilor de substituţie electrofilă la carbonul saturat, decurgînd prin carbanioni

Reacţia poate avea loc cu racemizare, inversie sau reţinere de configuraţie atunci cînd carbonul la care are loc substituţia este optic-activ. La alegerea cursului steric al unei asemenea reacţii, natura solventului are un rol esenţial, alături de alţi factori influenţi (natura carbanionului, natura grupei care pleacă, natura cationului ataşat alcoxidului, temperatura).

Într-un întreg ciclu de lucrări privitoare la substituţia electrofilă la carbonul saturat, D. J. Cram studiază problema influenţei solventului asupra cursului stereochimic al substituţiei electrofile la carbonul saturat. Varietatea de substituţii electrofile supuse

studiului este foarte mare, de exemplu, sînt studiate substituţii electrofile, implicînd ruperi CH, ale căror intermediari sînt carbanioni simetrici [1, 8], asimetrici [17], ruperi CN [13, 14], CC [9], CO [18].

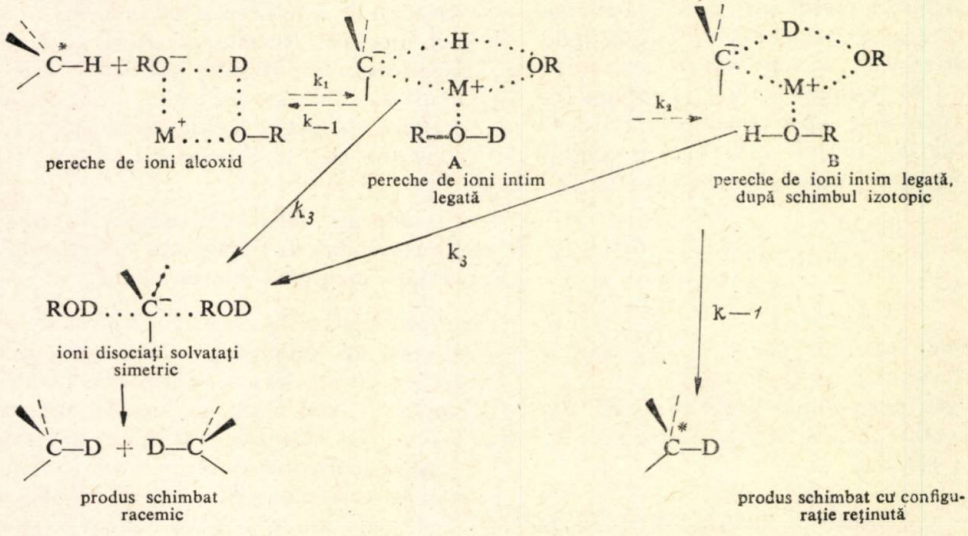
Una dintre reacţiile de substituţie electrofilă la carbonul saturat, studiate din punctul de vedere al cursului steric, a fost reacţia de schimb izotopic în cataliză bazică la compuşii (I), (II) [8] şi a compusului (III) [19]:



Carbanionul rezultat în această reacţie ar avea o structură plană şi simetrică (de localizarea electronilor neparticipanţi în nucleul benzenic), aşa încît eventuala stereospecificitate a reacţiei poate proveni numai dintr-un fenomen de solvatare asimetrică.

D. J. Cram constată că, pentru compuşii (I), (II), (III), reacţia de schimb izotopic decurge cu reţinere de configuraţie în solvenţi puţin disocianţi (t-BuOH, dioxan, benzen), cu inversie în solvenţi disocianţi donori de protoni (dietilenglicol, MeOH), cu racemizare în solvenţi nedonori de protoni disocianţi (DMSO) şi propune următoarele mecanisme care pot explica intervenţia solventului în alegerea cursului steric al reacţiei de substituţie electrofilă la carbonul saturat. În schema 2 se prezintă mecanismul de reţinere în solvenţi nedisocianţi cu alcoxizi calalizatori.

Schema 2




În solvenţi nedisocianţi, alcoxidul se găseşte sub formă de pereche de ioni cu solventul. Sub această formă, el atacă compusul care suferă substituţia electrofilă, formînd o pereche de ioni intim legată A (constantă de viteză $k_1$), care prin rotaţie în interiorul perechii de ioni trece în perechea de ioni B intim legată schimbată (constantă de viteză $k_2$). Din cauza aşezării favorabile a deuteriului la partea din faţă a carbanionului în cadrul perechii de ioni B, trecerea la starea covalentă se va realiza cu reţinerea configuraţiei. Dacă însă carbanionul are viaţă suficient de lungă, el poate ajunge în împrejurimi simetrice (constantă de viteză $k_3$), formînd carbanioni solvataţi simetric, care, prin trecere la starea covalentă, dau produse racemice schimbate. Condiţia pentru formarea produsului reţinut schimbat este $k_1, k_2 \gg k_3$.

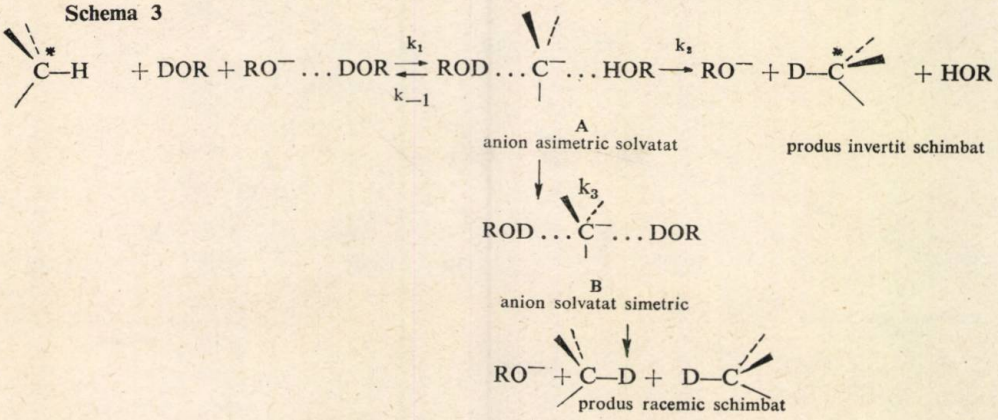
Viteza de trecere a perechii de ioni în stare covalentă este dependentă de diferenţa de $pK_a$ între solvent şi carbonul acid la care are loc substituţia electrofilă. Dacă această diferenţă este mare, carbanionul nu mai are timp să ajungă în împrejurimi simetrice şi rezultă un produs cu configuraţie reţinută. Dacă, dimpotrivă, această diferenţă este mică, trecerea la starea covalentă se va prelungi, împrejurimile vor putea deveni simetrice şi vor rezulta produse racemice.

Utilizînd alcoxizi de amoniu catalizatori în reacţia de schimb izotopic a lui (III), în locul celor de metale alcaline, şi lucrînd în solvenţi nedisocianţi, D. J. Cram [19] constată o schimbare totală a cursului steric de la o preponderentă reţinere la totală racemizare. Autorul interpretează această observaţie pe baza incapacităţii cationului amoniu de a chelatiza cu carbanionul în cadrul unei perechi de ioni intime, ceea ce determină imposibilitatea reacţiei în interiorul perechii de ioni, care duce la produse cu configuraţie reţinută, prelungirea vieţii carbanionului pînă la ajungere în împrejurimi simetrice şi obţinerea de produse racemizate.

În solvenţi disocianţi donori de protoni, ca dietilenglicol şi MeOH, cu baze catalizatori (alcoxizi, sau amine terţiare), reacţiile de schimb izotopic la compuşii menţionaţi decurg cu inversie. Rezultatele au fost

interpretate de D. J. Cram, conform mecanismului prezentat în schema 3.

**Schema 3**




Anionul alcoxidic solvatat tinde să extragă un proton de la carbonul acid optic-activ, atacul anionului alcoxidic fiind simultan cu şi chiar favorizat de solvatarea pe la spate a carbanionului în formare. Se formează astfel un anion asimetric solvatat A (constantă de viteză $k_1$), care trece la starea covalentă, formînd produs invertit schimbat (constantă de viteză $k_2$) sau care se transformă într-un carbanion solvatat simetric B (constantă de viteză $k_3$), care prin trecere la starea covalentă dă produs racemic schimbat. Condiţia pentru formarea produsului invertit este $k_1, k_2 \gg k_3$.

$\Delta pKa$ între solvent şi carbonul acid va determina şi în cazul acesta alegerea cursului steric între inversie şi racemizare. Un $\Delta pKa$ mare va determina o trecere rapidă a carbanionului asimetric solvatat la starea covalentă şi vor rezulta produse cu configuraţie invertită. La un $\Delta pKa$ insuficient, trecerea în starea covalentă va avea loc lent, fiind concurată puternic de procesul de ajungere a carbanionului în împrejurimi simetrice, care dă naştere unor produse racemizate.

În literatura de specialitate nu s-au găsit date contradictorii asupra mecanismului propus şi menţionat pentru reţinere, inversie şi racemizare în reacţia de schimb izotopic a compuşilor de tipul (I), (II), (III), toate indicaţiile găsite reproducînd numai părerile lui D. J. Cram în această privinţă. Ocupîndu-se de cursul stereochimic al compuşilor de tipul (I), (II), (III), acesta studiază însă numai situaţiile-limită: reţinere în solvenţi nedisocianţi, inversie în solvenţi disocianţi, donori de protoni, neluînd în considerare solvenţii cu proprietăţi intermediare. De aceea nu este posibilă o corelare a cursului steric cu proprietăţile solventului (fie chiar constanta dielectrică, molaritatea donorului de protoni, aşa cum este făcută pentru substituţia electrofilă, implicînd ruperi C — C în lucrarea aceluiaşi autor [9]), iar trecerea de la mecanismul de reţinere la cel de inversie pe baza variaţiei proprietăţilor solventului este greu de întrevăzut.

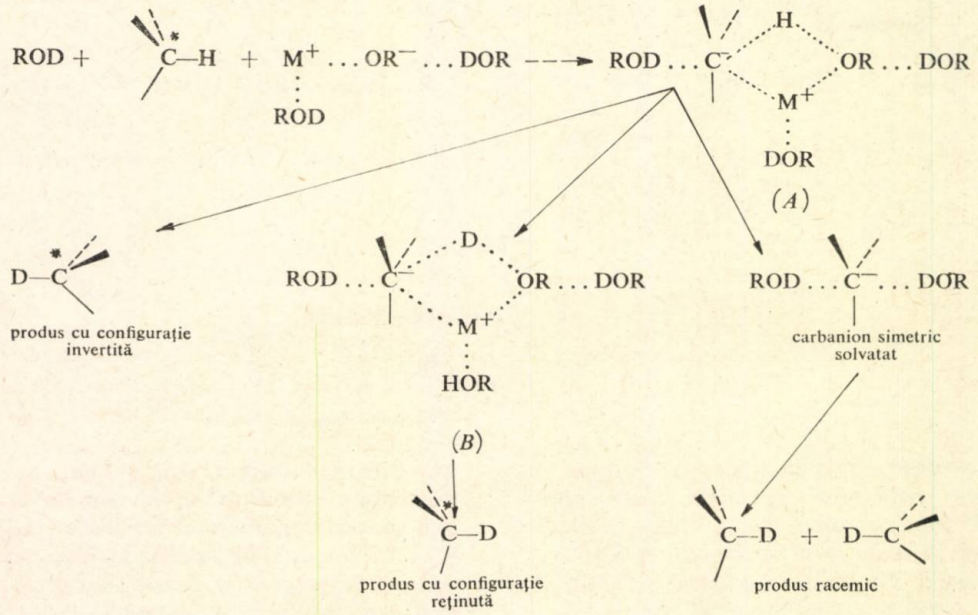
Este greu de conceput că fenomenul solvatării pe la spate a carbanionului, sugerat pentru apariţia inversiei (schema 3), intervine numai în cazul solvenţilor disocianţi donori de protoni. După părerea noastră, nu este imposibil ca el să fie un fenomen general care să aibă loc în mai mare sau mai mică măsură, dependent de capacitatea de solvatare a solventului pentru carbanionul respectiv (care se corelează cu electrofilicitatea solventului). Admiţînd existenţa solvatării carbanionului pe la spate şi existenţa perechii intime de ioni legată la partea din faţă a carbanionului (care nu poate fi negată), se consideră că nu este imposibilă apariţia unui intermediar de tipul A (schema 4) comun tuturor cursurilor sterice (reţinere, inversie, racemizare). Un asemenea intermediar A ar putea duce fie la inversie de configuraţie în solvenţi cu mare putere de solvatare pentru carbanioni şi disocianţi, fie la reţinere în solvenţi cu mică putere de solvatare pentru carbanioni şi slab disocianţi, fie la racemizare în solvenţi cu proprietăţi intermediare sau, în general în condiţii în care, din motive diverse, viaţa carbanionului ar fi prelungită pînă la ajungere în împrejurimi asimetrice (schema 4).

Se menţionează că şi în solvenţi tipici de inversie MeOH dietilen-glicol (cu constantele dielectrice $\varepsilon = 34$[18], respectiv $\varepsilon = 35$[20]), existenţa perechilor de ioni nu este improbabilă [20]. Mecanismul arătat rămîne o ipoteză plauzibilă, care nu poate fi verificată deocamdată, deoarece o ordine a capacităţilor de solvatare a solvenţilor pentru carbanioni sau a electrofilicităţilor este greu de obţinut. Singura posibilitate care poate fi întrevăzută este o încercare de corelare a capacităţilor de solvatare a solvenţilor cu deplasările spectrale observate în spectrele carbanionilor în diverşi solvenţi, similară cu cea făcută de A. J. Parker [7] şi E. M. Kosower [6] pentru alte tipuri de ioni.

În solvenţi puternic disocianţi, DMSO, benziltrimetilamoniu hidroxid, cu sursă de protoni t-BuOH, reacţia de schimb izotopic la compuşii de tip (I), (II), (III) decurge cu o racemizare completă. Este extrem de improbabil ca în DMSO să apară intermediari de tipul A (schema 4). D. J. Cram [8] explică prin schema de reacţie 5 apariţia racemizării.

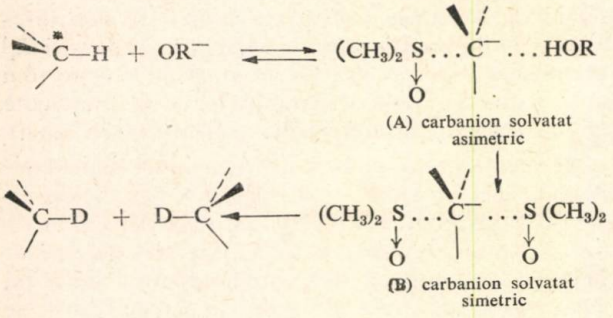
În solvenţii din schema 5, agentul activ este anionul alcoxid liber, slab sau deloc solvatat. El tinde să extragă protonul carbonului acid transformînd compusul în carbanionul asimetric solvatat (A), care trece în împrejurimi simetrice, formînd carbanionul simetric solvatat (B), care revine la starea covalentă, dînd produs racemizat. Trecerea în împrejurimi simetrice este favorizată de prelungirea vieţii carbanionului, datorită sărăciei sursei de protoni din mediu.

**Schema 4**

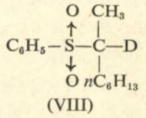



Ei formează carbanioni mezomeri, care se protonează, formînd inițial tautomerul instabil cu hidrogenul la elementul cel mai electronegativ (Ingold). Tautomerii instabili reionizează în timp, formînd anionul mezomer și abia apoi acesta trece în tautomerul stabil. Deoarece în tautomerul instabil carbonul asimetric inițial a fost dublu legat, asimetria a fost pierdută și rezultă numai produs racemizat schimbat.

**Schema 5**

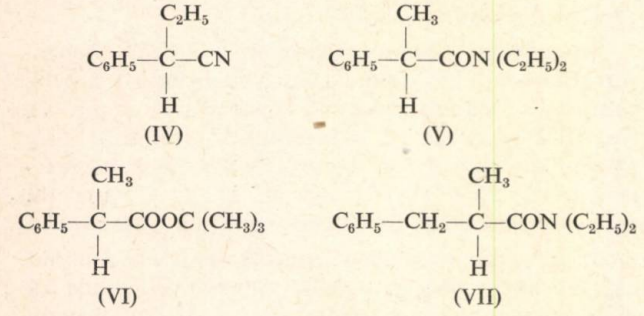



D. J. Cram studiază influența solventului și asupra substituției în care carbanionii formați au structură asimetrică [17], incapabilă de simetrizare. Compusul (VIII) formează prin ionizare asemenea carbanioni asimetrici stabilizați prin suprapunerea orbitalilor neparticipanți ai carbanionului cu orbitalii *d* vacanți ai sulfului:

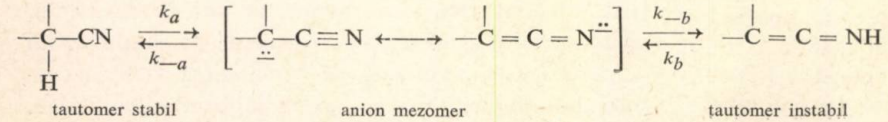



(VIII)

Compușii care au în vecinătatea centrului carbanionic —COH, —CN, —COOH, —COOR, —$CONR_2$ suferă racemizare în orice tip de solvent disociant sau nedisociant donor sau nedonor de protoni (1) în timpul reacției de schimb izotopic în cataliză bazică:




Acești compuși prezintă tautomerie, aceasta fiind cauza racemizării:



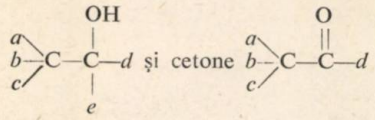

tautomer stabil — anion mezomer — tautomer instabil

Asemenea compuși se supun reacției de schimb izotopic în indiferent ce solvent, cu reținerea preponderentă a configurației; asimetria proprie a carbanionului determinată de suprapunerea orbitalilor *d* vacanți ai sulfului cu electronii neparticipanți ai carbanionului (hibridizat $sp^3$ sau $sp^2$ — p) este cauza acestei comportări.

Cu toate acestea, o oarecare variație a cursului steric cu natura solventului utilizat ca mediu este totuși observabilă, solvenți tipici de racemizare sau inversie dînd un procent de reținere mai mic decît solvenții de reținere tipici. Aceasta dovedește că fenomenul solvatării asimetrice intervine și în cazul carbanionilor asimetrici, suprapunîndu-se peste asimetria proprie a carbanionului și determinînd procentul de reținere.

Reacțiile de substituție electrofilă în care se rup legături C — C prezintă aproximativ același tip de dependență de natura solventului ca și cele în care se rup legături

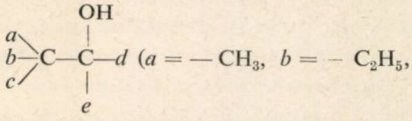
C — H. Aceasta dovedește că decurg prin mecanisme similare. O serie de alcooli de tipul



[*a*, *b*, *c* = —$CH_3$, —$C_2H_5$, —$C_6H_5$, —$OCH_3$
*d*, *e* = —$CH_3$, —$C_2H_5$, —$C_6H_5$, —$C(CH_3)_3$]

au fost scindați în mediu bazic în diverși solvenți, rezultatul stereochimic al reacției de scindare variind între 91% reținere și 51% inversie de configurație [9]. Autorul constată că, dintre proprietățile uzuale ale solvenților folosiți (putere de ionizare, de disociere, constantă dielectrică, aciditate, bazicitate, molaritatea electrofilelor), cursul steric se corelează cel mai bine cu constanta dielectrică și molaritatea electrofilelor din mediu [9 a].

Datele din tabela 2 ilustrează această corelație pentru cursul steric al reacției de scindare a alcoolului



($c$ = —$C_6H_5$, $d$ = —$CH_3$, $e$ = —$C_2H_5$)

exprimat prin raportul constantelor de viteză de reținere, respectiv inversie $k_{ret}/k_{inv}$.

În solvenți cu constantă dielectrică mică și molaritate mică a donorilor de protoni, reacția de scindare decurge cu reținerea configurației, iar în cei cu constantă dielectrică mare, în care sînt favorizate procesele de disociere, are loc inversia configurației

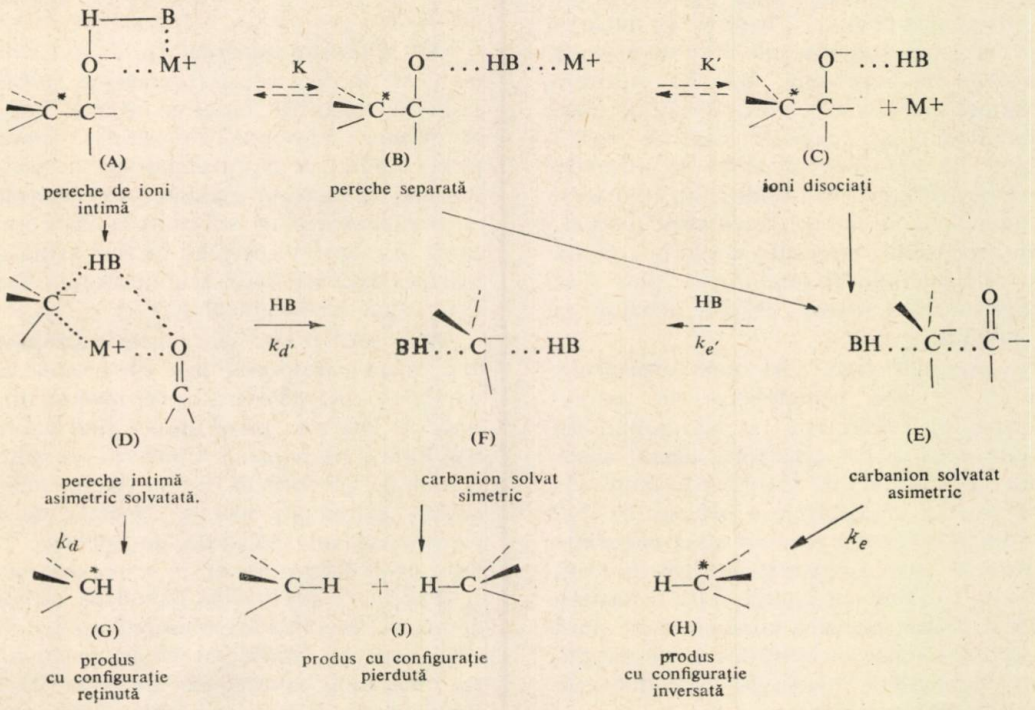
**Tabela 2**

| Nr. crt. | Solvent | ε°C | Molaritatea donorilor de protoni | $k_{ret}/k_{inv}$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | $C_6H_6$ | $2^{20}$ | 1 | 28 |
| 2 | $CH_3 - NH - C_6H_5$ | $6^{20}$ | 7 | 17 |
| 3 | $(CH_3)_3COH$ | $11^{19}$ | 10 | 17 |
| 4 | $CH_3 - CH_2 - CHOH - CH_3$ | $19^{20}$ | 10 | 12 |
| 5 | $CH_3 - (CH_2)_3 - OH$ | $18^{25}$ | 10 | 6 |
| 6 | $C_2H_5 - OH$ | $27^{20}$ | 19 | 4 |
| 7 | $NH_2 - CH_2 - CH_2 - NH_2$ | $16^{18}$ | 63 | 1,5 |
| 8 | $CH_3 - OH$ | $34^{18}$ | 28 | 1,2 |
| 9 | $O(CH_2 - CH_2 - OH)_2$ | $35^{20}$ | 16 | 0,56 |
| 10 | $(CH_2OH)_2$ | $35^{20}$ | 29 | 0,35 |
| 11 | $CH_2OH - CHOH - CH_2OH$ | $46^{20}$ | 30 | 0,33 |

alcoxidului, natura grupei care pleacă, substituenții inițial atașați) asupra cursului steric, au dus la propunerea mecanismului din schema 6.

În solvenți nedisocianți ca benzen, dimetilanilină, dioxan, există numai perechi de ioni intim legate, de tipul (A). În acești solvenți, (A) se transformă mult mai ușor într-o nouă pereche de ioni (D), intimă, solvatată asimetric, decît să treacă într-o pereche separată prin solvenți (B), deoarece această ultimă transformare implică o constantă dielectrică mare a solventului. Perechea de ioni (D) este tot intim legată; ea menține hidrogenul care trebuie captat într-o poziție foarte favorabilă, pentru a reacționa cu carbanionul pe la partea din fața sa. Este astfel explicabilă reținerea de configurație în solvenți nedisocianți. Perechea de ioni asimetric solvatată (D) poate trece în carbanionul simetric solvatat (F), care prin trecere la starea covalentă dă produs racemic (J). Reținerea configurației este dependentă de valoarea raportului

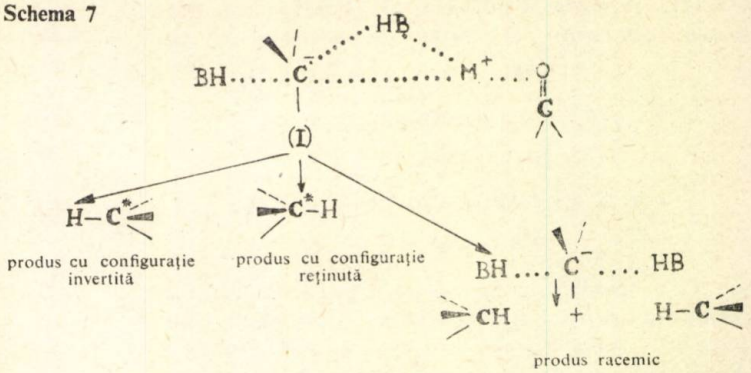
**Schema 6**




sau racemizarea. Aceste observații, corelate cu cele făcute în legătură cu influența altor parametri (molaritatea electrofilului, natura cationului metalic atașat constantelor de viteză $k_d/k_d'$. În solvenți disocianți, perechea de ioni intimă (A) disociază ea însăși, formînd perechea separată (B), care poate trece în

ioni disociaţi complet (C). Aceştia se transformă în carbanionul asimetric solvatat (E). Solvatarea are loc la faţa carbanionului opusă grupei care pleacă, deoarece aceasta este disponibilă din punct de vedere steric. Anionul solvatat asimetric (E) poate trece într-un anion solvatat simetric (F) sau poate reveni la starea covalentă, formînd un produs cu configuraţie invertită (H). Carbanionul (F), simetric, solvatat, trece în starea covalentă, formînd produse complet racemizate (J). Alegerea cursului steric este dependentă de raportul constantelor de viteză $k_e/k_e'$. În solvenţi puternic disocianţi, ca DMSO, viaţa carbanionului este prelungită pînă ce acesta ajunge în împrejurimi simetrice $k_e/k_e'$ are valoare mică şi rezultă produse racemizate (J). În solvenţi disocianţi cu molaritate mare de electrofile prezente, trecerea carbanionului asimetric solvatat (E) în starea covalentă produs invertit (H) este foarte rapidă, procesul de simetrizare neavînd loc ($k_e/k_e'$, valoare mare).

Schema 7




Căutînd un mecanism posibil „mai simplu", care să explice rezultatul steric al reacţiilor de substituţie electrofilă, în care se rup legături C — C de tipul celor menţionate, D. J. Cram pune problema apariţiei unui intermediar de tipul I (schema 7), comun tuturor cursurilor sterice, care, prin reacţie în faţă, în spate sau în ambele părţi ale carbanionului, ar putea duce la reţinere, inversie sau pierderea configuraţiei. Autorul nu analizează însă ce proprietăţi ale solventului ar determina un curs steric sau altul şi renunţă la această ipoteză, aducînd cîteva argumente care vor fi discutate în cele ce urmează.

Un asemenea intermediar (I) este similar cu cel propus (A) în schema 4 pentru explicarea cursului steric al substituţiei electrofile implicînd ruperi C — H. Ca şi în cazul intermediarului (A), capacitatea de solvatare a solventului pentru carbanioni ar putea fi cauza care ar determina apariţia unui curs steric sau a altuia. În solvenţi cu capacitate mare de solvatare pentru carbanioni, reacţia ar putea avea loc prin spatele carbanionului, determinînd inversia configuraţiei; în solvenţi cu capacitate mică de solvatare pentru carbanioni reacţia s-ar produce în interiorul perechii de ioni, determinînd reţinerea configuraţiei; în solvenţi cu proprietăţi intermediare sau în condiţii în care viaţa carbanionului se prelungeşte pînă cînd ajunge în imprejurimi simetrice, rezultă produse cu configuraţie pierdută.

Deosebirea esenţială între cele două mecanisme (schemele 6 şi 7) este următoarea: în primul mecanism constanta dielectrică a solventului (o proprietate intrinsecă a sa) determină cursul steric prin influenţa pe care o are asupra constantei de echilibru K a reacţiei de disociere a perechii de ioni intim legate (din care rezultă produse cu configuraţia reţinută) în pereche de ioni separată sau ioni disociaţi (din care rezultă produse cu configuraţie invertită), în timp ce în al doilea, alegerea cursului steric ar fi determinată de capacitatea de solvatare a solventului (o proprietate dinamică a solventului care defineşte interacţiunea solvent-carbanion).

Examinînd cu atenţie obiecţiile aduse de D. J. Cram pentru apariţia unui intermediar de tipul (I) (schema 7) în substituţia electrofilă, implicînd ruperi C — C, s-a constatat că, cel puţin aparent, ele nu sînt toate de netrecut.

S-a verificat [9 e] că înlocuind ionul $K^+$ cu $NH_4^+$ în reacţia de scindare a alcoxizilor arătaţi în t-BuOH ca solvent, cursul steric se modifică de la o preponderentă reţinere la o completă racemizare. Autorul afirmă că, dacă în reacţie ar apărea un intermediar de tipul (I) (schema 7), s-ar prezice inversie, ca rezultat al cursului steric (fiind cunoscută incapacitatea ionului de amoniu de a chelatiza cu carbanionul şi din alte lucrări [19]). Aceasta este o situaţie aparentă, deoarece faptul că amoniul nu chelatizează cu carbanionul şi nu se formează perechea intim legată la partea din faţă a carbanionului nu înseamnă neapărat că are loc reacţia la partea din spate, producînd produse cu configuraţie invertită. O asemenea reacţie ar depinde de capacitatea de solvatare a solventului pentru carbanioni, care nu este modificată cu nimic la înlocuirea cationului $K^+$ din alcoxid cu $NH_4^+$. Incapacitatea ionului de amoniu de a forma perechea de ioni intim legată permite intermediarului de tipul (I) (schema 7) să devină simetric, ceea ce duce, prin trecere la starea covalentă, la produse cu configuraţie pierdută.

Alt argument adus de D. J. Cram împotriva unui intermediar de tip (I) (schema 7) este observaţia că în dietilenglicol gradul de inversie este independent de natura cationului alcoxidului scindat. Trebuie ţinut cont însă de faptul că într-un mecanism, conform schemei 7, factorul esenţial care determină inversia ar fi capacitatea de solvatare a solventului, chelatizarea în interiorul perechii de ioni avînd rol mai mic, mai ales dacă este slabă sau inexistentă, aşa cum poate fi în cazul dietilenglicolului.

Nici unul dintre mecanismele propuse (schemele 6 şi 7) nu corespunde însă observaţiei că, efectuînd scindarea unor alcoxizi, ca cei menţionaţi, în MeOH, inversia este mai mare atunci cînd cationul metalic este litiul şi nu potasiul. Conform primului mecanism, gradul de inversie ar trebui să fie independent de natura cationului metalic (reacţia decurgînd prin pereche de ioni separată de solvent), iar în cazul celui de-al doilea mecanism se prevede un efect opus.

Faptul că adaosul de bioxid de carbon la mediul de reacţie într-un solvent de retenţie reduce stereospecificitatea este considerat alt argument în defavoarea apariţiei unui intermediar de tipul (I) (schema 7). Bioxidul de carbon se poate integra însă în intermediarul de tipul (I) (schema 7) tot aşa cum se integrează în perechea intimă de tipul (A) (schema 6), efectul fiind acelaşi — prelungirea vieţii lui (I) sau

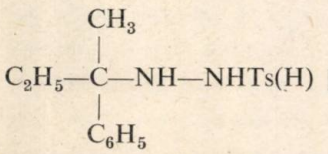
(A) —, ceea ce duce la simetrizare, deci, la obținerea de produse racemizate. Întîrzierea reacției în interiorul perechii intim legate în fața carbanionului în intermediarul de tipul (I) (schema 7) nu înseamnă de loc că are loc inversia în mai mare măsură, ea fiind dependentă de capacitatea de solvatare a solventului pentru carbanioni, care nu este modificată de prezența bioxidului de carbon în mediu.

Un ultim argument adus contra existenței unui intermediar de tip (I) (schema 7) este acela că nu poate furniza o explicație pentru observația că vitezele de scindare ale alcoxizilor de potasiu în DMSO sînt de mai multe ori mai mari decît vitezele de scindare ale altor alcoxizi în acest solvent sau a alcoxizilor de potasiu în alți solvenți. DMSO este însă un tip special de solvent; el se caracterizează printr-o capacitate de solvatare slabă pentru anioni [1, 20, 21] și printr-o solvatare puternică a cationilor, asociată cu o constantă dielectrică mare $\varepsilon = 49$.

Într-un asemenea solvent este puțin probabilă apariția perechii de ioni intime de tipul (A) (schema 6) și a unui intermediar de tipul (I) (schema 7). Un mecanism diferit de cel propus în schemele 6 și 7 și înrudit cu cel propus pentru reacțiile de schimb izotopic în DMSO (schema 5) poate interveni și în scindarea legăturilor C — C, explicînd variațiile de viteză observate între alcoxizii diferitelor metale în DMSO și între alcoxizii de potasiu în DMSO și alți solvenți.

Apariția unui intermediar de tipul (I) (schema 7) în reacțiile de substituție electrofilă implicînd ruperi C — C, nu este decît o ipoteză posibilă, care însă nu trebuie să fie neglijată.

În cazul în care carbanionul a fost generat prin rupere de legături C — N, reacția Kijner-Wolf [13, 14, 22], reacția Mc Fadyen-Stevens [23] și scindarea oxidativă a unor alchilarilhidrazine [24] cursul steric al reacției este, de asemenea, determinat de natura solventului. Urmărirea variației cursului steric dependent de solvent s-a făcut pe o reacție de scindare a unor alchilarilhidrazine de tipul



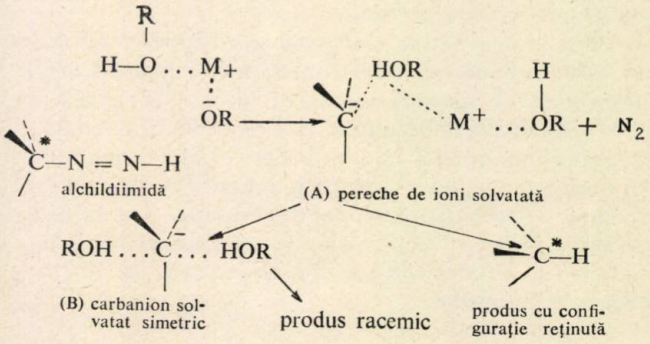
În tabela 3 se dă corelația cursului steric al reacție de scindare cu constanta dielectrică a solventului.

Se observă că, în solvenți cu o constantă dielectrică, variată, de la $\varepsilon = 11$ (t-BuOH) la $\varepsilon = 49$ (DMSO), reacția are loc cu reținere de configurație, iar în apă $\varepsilon = 80$ are loc inversie de configurație. Mecanismul de reacție propus implică apariția intermediară a unei alchildiimide: $R—NH—NH_2 + O \rightarrow$ $\rightarrow R—N=N—H + H_2O$.

Alchildiimida este cea care scindează în reacția de substituție electrofilă prin rupere C—N. Compararea cursului steric al substituțiilor electrofile, în care se rup legături C—N (tabela 3), cu cel al substituțiilor electrofile, în care se rup legături C—H sau C—C, duce la concluzia că, în cazul ruperilor C—N, există o tendință mai mare de reținere decît în cazul ruperilor C—H și C—C. Solvenți care în ruperile C—C, C—H determină inversie de configurație sau racemizare, în ruperea C—N duc la reținere de configurație. Cauza trebuie căutată în structura alchildiimidei formate intermediar, care poartă protonul ce trebuie captat de carbanion chiar la grupa care pleacă.

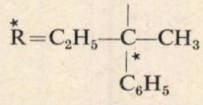
Cele două mecanisme propuse pentru reținere și inversie sînt prezentate în schema 8 și 9.

**Schema 8**



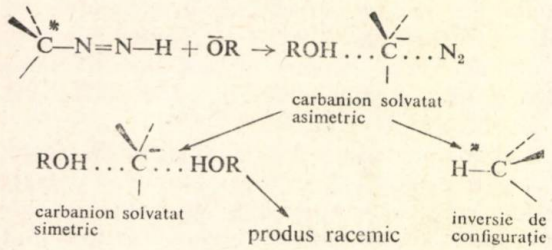

În mecanismul de retenție (schema 8), o pereche de ioni alcoxid alcool solvatează anionul din aceeași parte din care se elimină molecula de $N_2$. Astfel, se formează o pereche de ioni solvatată (A), în care

**Tabela 3**



| Nr. crt. | Material inițial | Solvent | °C | Curs steric |
|---|---|---|---|---|
| 1 | $\overset{*}{R}NHNHTs + t\text{-}BuOK$ | t-BuOH | $11^{19}$ | 78% Ret. |
| 2 | $\overset{*}{R}NHNH_2 + KIO_3 + t\text{-}BuOK$ | t-BuOH | $11^{19}$ | 80% Ret. |
| 3 | $\overset{*}{R}NHNH_2 + I_2 + t\text{-}BuOK$ | t-BuOH | $11^{19}$ | 78% Ret. |
| 4 | $\overset{*}{R}NHNHTs + n\text{-}BuOK$ | *n*-BuOK | $18^{25}$ | 68% Ret. |
| 5 | $\overset{*}{R}NHNHTs + C_2H_5OK$ | $C_2H_5OH$ | $27^{20}$ | 60% Ret. |
| 7 | $\overset{*}{R}NHNHTs + CH_3OK$ | $CH_3OH$ | $34^{18}$ | 44% Ret. |
| 9 | $\overset{*}{R}NHNHTs + (CH_3)_3COK$ | DMSO | $49^{20}$ | 44% Ret. |
| 11 | $\overset{*}{R}NHNHTs + KOH$ | $H_2O$ | $80^{20}$ | 5% Inv. |

**Schema 9**




trecerea la starea covalentă prin captarea protonului pe la partea din față este preferată, din cauza orientării favorabile a donorului de protoni la această parte. Se formează astfel un compus cu configurație reținută. Prelungirea vieții carbanionului pînă cînd acesta ajunge în împrejurimi simetrice duce la racemizare.

În mecanismul de inversie (schema 9) ionul alcoxid nesolvatat liber extrage protonul alchildiimidei, formînd carbanionul asimetric solvatat, care poate trece fie în compuși cu configurație invertită, fie în racemici, dacă viața carbanionului este destul de lungă. Inversia netă se explică prin orientarea întîmplătoare a grupelor hidroxil din apă pe la partea din spate a carbanionului, cea din față fiind protejată de grupa $N_2$ care se elimină.

Sînt numai puține reacții de substituție electrofilă în care carbanionul este format prin rupere C—O. Printre ele se numără scindarea în cataliză bazică a 2-benzil-oxi-2-fenilbutanului la 2-fenilbutan, scindarea 2-fenil-2-butanolului sau a 2-metoxi-2-fenilbutanului în prezența metalelor alcaline și a donorilor de protoni ducînd 2-fenilbutan [18]. Studiul reacției a arătat că alegerea cursului steric depinde de natura metalului alcalin, a catalizatorului, a substratului și nu de natura solventului.

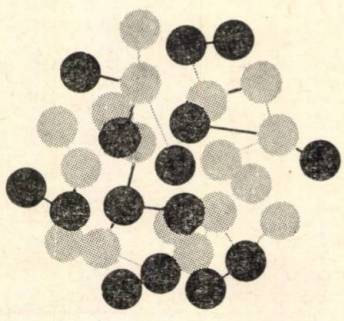
★

Pe baza celor arătate asupra corelației proprietăților solventului cu cursul steric al reacțiilor de substituție electrofilă la carbonul saturat, conchidem că se poate prevedea cursul steric al acestor reacții, cunoscînd tipul de substituție electrofilă (implicînd ruperi C—H, C—C, C—N, C—O), proprietățile de simetrie ale carbanionului și proprietățile solventului. Deși în literatura de specialitate cursul steric al reacțiilor de substituție electrofilă se corelează de obicei cu constanta dielectrică sau cu molaritatea donorilor de protoni din mediu, se consideră că este interesantă și o corelare a cursului steric cu capacitatea de solvatare a solventului pentru carbanioni.

Problema influenței solventului asupra cursului stereochimic al reacției de substituție electrofilă decurgînd prin carbanioni este de actualitate, deoarece ea lămurește o serie de aspecte legate de stereochimia carbanionilor, intermediari frecvenți în numeroase reacții organice și mai puțin studiați pînă în prezent în literatură.

**Bibliografie**


1. Cram, D. J., Rickborn, B., Kingsbury, C. A. și Haberfield, P. În: J. Am. Chem. Soc., **83**, 1961, p. 3 678.
2. Russel, G. A., Ianzen, E. G., Becker, H. D. și Smentovski, F. I. În: J. Am. Chem. Soc., **84**, 1962, p. 2 652.
3. Cram, D. J. Fundamentals of carbanion Chemistry, 1965, Acad. Press. New York and London, p. 36.
4. a. Langford, C. H. și Burwell, R. L. În: J. Am. Chem. Soc., **82**, 1960, p. 1 503.
   b. Paul, M. A. și Long. F. A. În: Chem. Rev. **57**, p. 1, 1957.
5. von Schleyer, P. și West, R., În: J. Am. Chem. Soc., **81**, 1959, p. 3 164.
6. Kosower, E. M. În: J. Am. Chem. Soc., **80**, 1958, p. 3 253.
7. a. Parker, A. J. și Brody, D. În: J. Chem. Soc. 1963, p. 4 061.
   b. Parker, A. J. În: Quart Rev., p. 163, 1962.
8. Cram. D. J., Kingsbury, C. A. și Rickborn, B. În: J. Am. Chem. Soc. **83**, 1961, p. 3 688.
9. a. Cram. D. J., Langemann, A., Allinger, J. și Kopecky, K. R. În: J. Am. Chem. Soc., **81**, 1959, p. 5 740.
   b. Cram, D. J., Langemann, A. și Hauck, F. În: J. Am. Chem. Soc. **81**, 1959, p. 5 750.
   c. Cram, D. J., Kopecky, K. R. Hauck, F. și Langemann, A. În: J. Am. Chem. Soc. **81**, 1959, p. 5 754.
   d. Cram, D. J., Hauck, F., Kopecky, K. R. și Nielsen, W. D. În: J. Am. Chem. Soc. **81**, 1959, p. 5 767.
   e. Cram, D. J., Mateos, J. L. Hauck, F., Langemann, A., Kopecky, K. R., Nielsen, W. D. și Allinger, J. În: J. Am. Chem. Soc., **81**, 1959, p. 5 774.
10. a. Schriesheim, A. și colab. În: J. Am. Chem. Soc. **83**, 1961, p. 3 731.
    b. Schriesheim, A. și Rowe, C. A. jr. În: J. Am. Chem. Soc., **84**, 1962, p. 3 160.
11. a. Cram, D. J. și Uyeda, R. T. În: J. Am. Chem. Soc., **84**, 1962, p. 4 358.
    b. Cram, D. J. și Uyeda, R. T. În: J. Am. Chem. Soc., **86**, 1964, p. 5 466.
12. Price, C. C. și Snyder, W. H. În: J. Am. Chem. Soc., **83**, 1961, p. 1 773.
13. Cram, J. D. și Sahyun, M. V. În: J. Am. Chem. Soc., **84**, 1962, p. 1 734.
14. Grunden, M. F., Henbest, H. B. și Scott, M. D. În: J. Am. Chem. Soc., **85**, 1963, p. 1 855.
15. Sahyun, M. R. V. și Cram, D. J. În: J. Am. Chem. Soc., **85**, 1963, p. 1 263.
16. Steward, R., O'Donnell, J. P., Cram, D. J. și Rickborn, B. În: Tetrahedron, **18**, 1962, p. 317.
17. Cram, D. J., Scott, A. D. și Nielsen, W. D. În: J. Am. Chem. Soc., **83**, 1961, p. 3 696.
18. Cram, D. J., Kingsbury, C. A. și Langemann, A. În: J. Am. Chem. Soc., **81**, 1959, p. 5 785.
19. a. Cram, D. J. și Gosser, L. În: J. Am. Chem. Soc., **85**, 1963, p. 3 890.
    b. Cram, D. J. și Gosser, L. În: J. Am. Chem. Soc., **86**, 1964, p. 5 445.
20. Mlle Bianca Tchoubar. În: Bull. Soc. Chim. France, 1964, p. 2 069.
21. Parker, A. J. Advances in organic chemistry, **5**, 1965, Interscience Publishers – John Willey & Sons, New York.
22. a. Seibert, W., În: Ber. **80**, 1947, p. 494.
    b. Seibert, W., În: Ber, **80**, 1948, p. 266.
    c. Symart, H. H., Harnsberger, H. F., Butler, T. J. și Arie, W. P. În: J. Am. Chem. Soc., **74**, 1952, p. 2 724.
23. Mc. Fadyen, J. C. și Stevens, R. T. În: J. Chem. Soc. 1936, p. 584.
24. Cram, D. J. și Bradshow, J. S. În: J. Am. Chem. Soc. **85**, 1963, p. 1 108.

S. Şerban, C. Făgărăşanu, Maria Cotigă şi V. Levinţa

# ACTIVITATEA UNOR CATALIZATORI ÎN PROCESUL DE AMONOLIZĂ OXIDATIVĂ A PROPENEI ŞI I-BUTENEI

Importanţa deosebită a monomerilor vinilici a determinat pe o serie de cercetători să se ocupe cu găsirea celor mai economice căi de obţinere a acestora. Ca rezultat al acestor strădanii, alături de procesele oxidării parţiale au apărut procese noi, în care reacţiile de amonoliză, dehidrogenare sau clorurare se desfăşoară concomitent cu reacţiile de oxidare. Aceste reacţii combinate au fost folosite la elaborarea unor serii de procese aplicate industrial, dintre care se remarcă procesele de amonoliză oxidativă a propenei pentru obţinerea acrilonitrilului. Avantajele economice şi tehnice ale acestor procese au determinat industrializarea lor rapidă, înlocuindu-se procesele anterioare, care se bazează, în special, pe reacţia acetilenei cu acidul cianhidric.

În lucrările anterioare s-au studiat obţinerea acrilonitrilului [1], a metacrilonitrilului [2], prin amonoliza oxidativă a propilenei şi izobutilenei, apoi obţinerea acroleinei [3] şi a metacroleinei prin oxidarea parţială a acelorași hidrocarburi:

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 + NH_3 + 1{,}5\,O_2 \rightarrow CH_2{=}CH{-}CN + {}_3H_2O \quad (1)$$

$$CH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{-}CH_3 + NH_3 + 1{,}5\,O_2 \rightarrow CH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{-}CN + {}_3H_2O \quad (2)$$

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 + O_2 \rightarrow CH_2{=}CH{-}CHO + H_2O \quad (3)$$

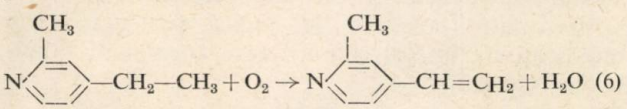
$$CH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{-}CH_3 + O_2 \rightarrow CH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{-}CHO + H_2O \quad (4)$$

Aceste reacţii se aseamănă prin menţinerea dublei legături olefinice în timpul procesului, acţiunea catalizatorului dirijînd selectiv reacţia de oxidare şi amonoliză la grupa metil.

În ultimul timp s-au obţinut importante rezultate în procesul de dehidrogenare a butenelor la butadienă, printr-un proces desfăşurat în prezenţa oxigenului, o dehidrogenare oxidativă:

$$(CH_2 = CH{-}CH_2{-}CH_3 + O_2 \rightarrow CH_2 = CH{-}CH = = CH_2 + H_2O \quad (5)$$

Unele dintre încercările efectuate cu catalizatorii utilizaţi pentru reacţiile (1)—(4) se referă la un proces de dehidrogenare oxidativă a etilpiridinelor:



(6)

Reacţiile de oxidare parţială, amonoliză oxidativă şi dehidrogenare oxidativă sînt exoterme. De exemplu, reacţia (1) decurge cu degajarea a 123 kcal/mol, reacţia (3) cu 88 kcal/mol. Conducerea acestor secţii în regim izoterm ridică probleme deosebite în legătură cu transferul de căldură. Sistemele de lucru în laborator, pentru studiul activităţii catalizatorului, cu utilizarea reactoarelor de tip diferenţial, sînt de preferat în aceste cazuri, însă nu pot servi pentru studiul vieţii catalizatorului, al elaborării şi al verificării unor relaţii de proiectare.

Pentru sistemele de lucru în care se utilizează reactoare de tip integral trebuie ţinut seamă de eficienţa transferului de căldură, de stabilitatea regimului termic, de stabilitatea purtătorului de căldură, de manevrabilitatea, de siguranţa şi de posibilităţile de schimbare a încărcăturii etc.

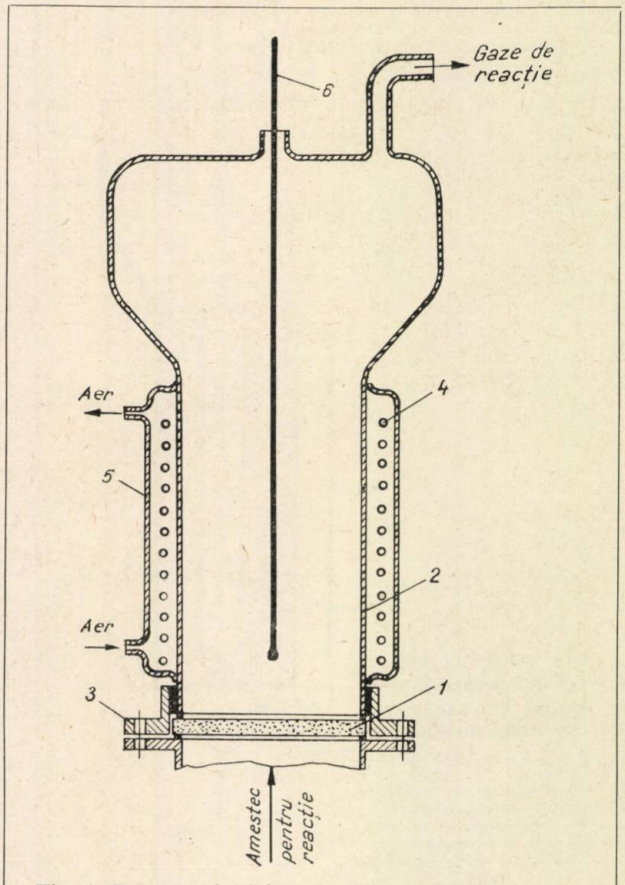



Fig. 1. Reactor de laborator cu catalizator în pat fluidizat:

*1* — placă poroasă de distribuţie a fluxului gazos; *2* — peretele de sticlă al reactorului; *3* — armătură de asamblare; *4* — rezistenţă electrică pentru încălzire; *5* — cămaşă din sticlă pentru termostatare; *6* — termometru mobil.

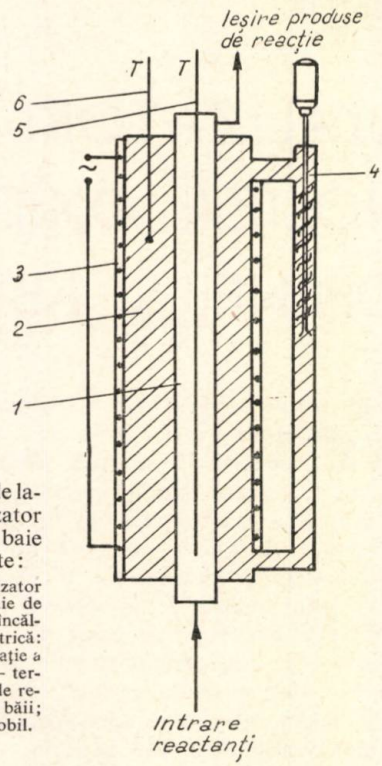



Fig. 2. Reactor de laborator cu catalizator în pat fix şi cu baie de săruri topite:
*1* — reactor cu catalizator în pat fix; *2* — baie de săruri topite; *3* — încălzire cu rezistenţă electrică: *4* — element de circulaţie a sărurilor topite; *5* — termocuplu cu sistem de reglare a temperaturii băii; *6* — termocuplu mobil.

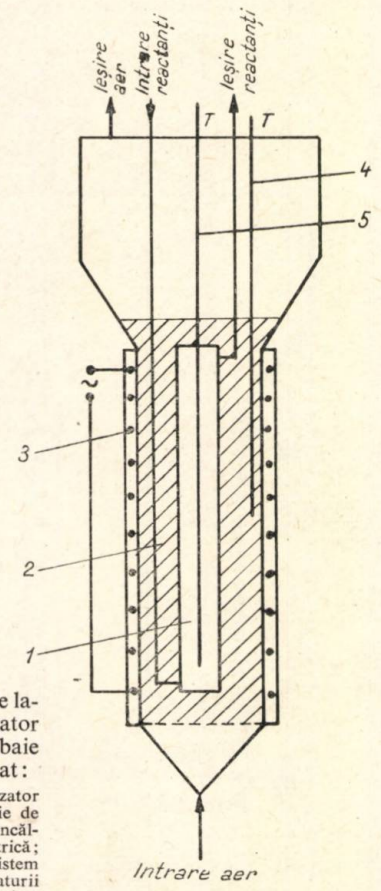



Fig. 3. Reactor de laborator cu catalizator în pat fix şi cu baie de nisip fluidizat:
*1* — reactor cu catalizator în pat fix; *2* — baie de nisip fluidizat; *3* — încălzire cu rezistenţă electrică; *4* — termocuplu cu sistem de reglare a temperaturii băii; *5* — termocuplu mobil.

La studiul reacţiei de oxidare parţială a propenei la acroleină şi al obţinerii acrilonitrilului prin amonoliza oxidativă s-a utilizat un reactor cu catalizator în pat fluidizat (fig. 1), care prezintă avantajul micşorării suprafeţei specifice de transfer de căldură, al izotermicităţii în întregul pat catalitic. Dintre dezavantaje trebuie menţionate eroziunea catalizatorului, schimbarea condiţiilor de lucru în cazul catalizatorilor cu greutăţi specifice diferite şi, datorită apropierii de tipul de reactor cu amestec ideal, o micşorare a gradului de transformare, comparativ cu aceeaşi cantitate de catalizator utilizat în pat fix.

Pentru studiul reacţiei de amonoliză oxidativă a izobutenei la metacrilonitril, s-a utilizat un reactor de tip integral, cu catalizator în pat fix, avînd ca sistem de încălzire-răcire o baie cu săruri topite (azotat-azotit), încălzită la rîndul ei electric (fig. 2). În acest sistem de lucru, mijlocul de omogenizare şi valoarea mare a raportului dintre capacitatea băii şi a reactorului, creează dificultăţi care conferă sistemului o inerţie termică mare. Sistemul are avantaje deosebite la funcţionarea de durată a catalizatorului, utilizarea lui fiind limitată pînă la temperaturi de 500—540°C.

În ultimul timp s-a folosit cu succes un reactor integral cu catalizator în pat fix, în care sistemul de încălzire-răcire este constituit dintr-o baie cu purtător de căldură solid în pat fluidizat (fig. 3). Acest tip de aparat prezintă un transfer de căldură bun, are o inerţie termică mică şi poate fi utilizat şi peste temperaturile limitate de utilizarea sărurilor topite (azotat-azotit). În acest caz, în reactorul catalitic gradientul de temperatură longitudinal prezintă valori maxime de 15°C, în cazul catalizatorilor cu selectivitate ridicată, gradienţii care cresc în cazul catalizatorilor care favorizează reacţiile de oxidare avansată.

Legată de construcţia reactoarelor experimentale, deosebit de importantă apare măsurarea chiar în fază de laborator a gradientului longitudinal de temperatură. Pentru măsurarea temperaturii în diferite puncte în lungul reactorului, s-a utilizat un termocuplu central, cu posibilităţi de mişcare longitudinale.

În ultimii ani, literatura de brevete s-a îmbogăţit, publicîndu-se o serie de compoziţii catalitice utilizate în procesele de oxidare şi de amonoliză oxidativă a olefinelor.

Studiile efectuate de autori s-au axat pe găsirea unor catalizatori activi, selectivi, stabili şi pe îmbunătăţirea acestor catalizatori pentru utilizarea lor în procesele menţionate.

Iniţial, cea mai mare atenţie s-a acordat catalizatorului constituit în principal din oxizi de bismut şi molibden. Primii catalizatori activi obţinuţi aveau o durată de funcţionare limitată, observîndu-se o depunere progresivă de produse nedorite pe suprafaţă. Regenerarea acestor catalizatori se făcea uşor prin încălzire, în prezenţa aerului, la 500—600°C. În continuare, studiile efectuate privind dependenţa activităţii catalizatorilor de compoziţia lor a dat posibilitatea creşterii activităţii şi stabilităţii în timp.

Studiul compoziţiei sistemului bismut-molibden-oxigen a fost făcut de mai mulţi cercetători.

Cercetătorii olandezi [4] indică existenţa a trei molibdaţi de bismut diferiţi, care corespund următorilor compuşi:

| | | | |
|---|---|---|---|
| I. | $Bi_2O_3$ | $3MoO_3$ | ($\alpha$) |
| II. | $Bi_2O_3$ | $MoO_3$ | ($\gamma$) |
| III. | $3Bi_2O_3$ | $MoO_3$ | |

Cercetătorii sovietici [5] găsesc primele două combinaţii, nu o găsesc pe a treia, dar identifică o combinaţie cu compoziţia $Bi_2O_3$. 2 $MoO_3$ ($\beta$).

Pentru studiul activităţii catalizatorilor în sistemul bismut-molibden-oxigen, în reacţiile de oxidare şi amonoliză oxidativă, s-au preparat catalizatori în care raportul dintre bismut şi molibden a variat de la 4:1 la 0,5:1. Catalizatorii cu aceste compoziţii s-au preparat printr-o metodă pe cale umedă, care a constat în precipitarea soluţiei de acid molibdenic în amoniac cu soluţia de azotat bazic de bismut în acid azotic. Precipitatul s-a uscat, iar apoi s-a calcinat 16 ore la 540°C după care s-a pastilat. Catalizatorii pe cale uscată s-au preparat prin mojararea fină a acidului molibdenic şi a azotatului bazic de bismut, urmată de prelucrare ca în cazul precedent.

Rezultatele experimentale obţinute în procesul de amonoliză oxidativă a izobutenei cu aceşti catalizatori sînt prezentate în figura 4, din care rezultă că conversia izobutenei în metacrilonitril prezintă un maximum în jurul valorii raportului Bi/Mo = 1, valoare găsită ca optimă şi în cazul amonolizei oxidative a acrilonitrilului [1].

Valorile selectivităţilor catalizatorilor preparaţi pe cale umedă sînt superioare celor preparaţi pe cale uscată, prezentînd însă aceleaşi valori maxime în jurul raportului Bi/Mo = 1. Această diferenţă poate fi explicată eventual prin reacţia incompletă în fază solidă, pentru formarea molibdaţilor de bismut.

Un rol important în stabilizarea activităţii catalizatorului de Bi-Mo îl constituie adăugarea fosforului. Catalizatorii fără fosfor prezintă iniţial o activitate mai mare, activitate ce scade în timp sub valorile catalizatorului cu fosfor. Limita inferioară de acţiune a fosforului este dată la concentraţia de 0,5—0,8% optimă fiind un adaos de 1,5%.

Studii diferite au fost întreprinse pentru determinarea naturii şi a modului de obţinere a suportului catalizatorului şi raportului dintre substanţele active şi suport. Ca substanţe-suport au fost luate în considerare: alumina, bentonita, kieselgurul, silicagelul, un oxid metalic (A) şi un suport bun conducător de căldură.

Pe lîngă dispersia uniformă a substanţei active mărirea suprafeţei de contact, suporturile pot influenţa proprietăţile catalizatorilor. Un rol important în cazul reacţiilor exoterme îl poate avea suportul prin transmiterea căldurii de reacţie. În tabela 1 sînt prezentate comparativ rezultatele obţinute cu diferiţi suporţi.

**Tabela 1**

| Catalizator | Elemente active, promotori şi modificatori | Suport | Reacţia (1) | | Reacţia (2) | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | g AN/l $C_3H_6$ | conversia $C_3H_6$ în AN, % | g MAN/l $i\text{-}C_4H_8$ | conversia $i\text{-}C_4H_8$ în MAN, % |
| $CA_2$ | Bi, Mo, P | alumină | 0,121 | 5 | — | — |
| $CA_1$ | Bi, Mo, P | bentonită | 0,170 | 7,2 | — | — |
| $S_5O$ | Bi, Mo, P | kieselgur | 0,020 | 0,8 | — | — |
| $S_{31}$ | Bi, Mo, P | silicagel | 1,63 | 70 | 1,73 | 57,5 |
| $BCFe_3$ | Bi, Mo, P, Fe | bun conducător de căldură | — | — | 1,80 | 60 |
| $S_{203}$ | Bi, Mo, P,B, W | silicagel | — | — | 1,72 | 57 |
| $S_{207}$ | Bi, Mo, P, B, W | oxid metalic | — | — | 1,82 | 60,5 |

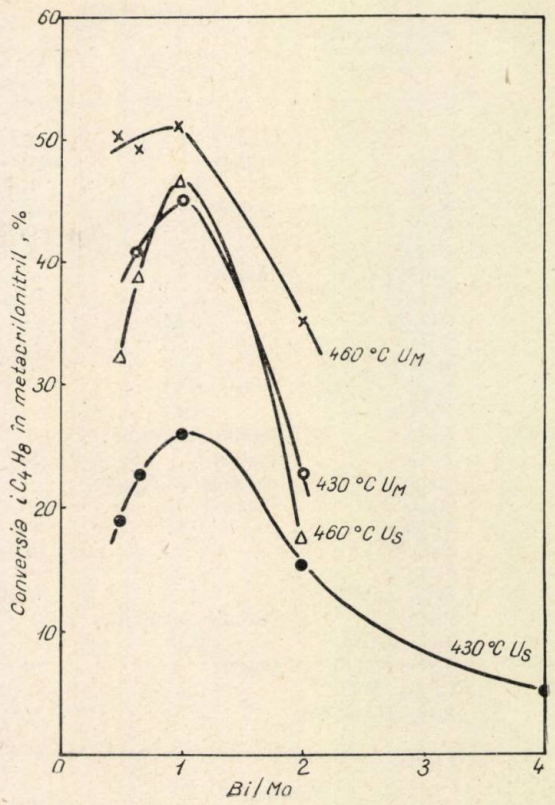



Fig. 4. Dependenţa conversiei izobutenei în metacrilonitril, în funcţie de raportul atomic Bi/Mo din catalizatorul utilizat la diferite temperaturi:
$U_M$ — catalizator preparat pe cale umedă; $U_S$ — catalizator preparat pe cale uscată.

Dacă în lucrările anterioare, concordante cu unele date din brevete, o activitate deosebită o prezentau elementele active depuse pe silicagel, elemente noi indică posibilitatea utilizării unor suporturi bune conducătoare de căldură şi a unor oxizi metalici cu avantaje multiple.

O serie de încercări au avut ca scop modificarea catalizatorului considerat de bază care conţinea Bi, Mo, P, depuse pe silicagel. Modificarea s-a făcut prin adaos de diferite elemente, încercările făcîndu-se în aceleaşi condiţii de reacţie. Rezultatele comparative sînt prezentate în tabela 2.

În toate cazurile adăugării unui component, rezultatele obţinute indică o scădere a activităţii catalitice foarte pronunţată pentru Li, K, Mn, Ag, Ba, Zn şi oxidări avansate pentru Ca, As, Pb. Modificări mai puţin pronunţate se manifestă la adaosuri de B, Fe, W, Cr. În cazul W, modificările s-au urmărit prin adăugarea de cantităţi diferite, şi s-a observat că activitatea creşte o dată cu creşterea cantităţii de W (tabela 3).

Rezultate deosebite se obţin prin adăugarea a două sau trei elemente catalizatorului de Bi-Mo-P-$SiO_2$. Din tabela 2 reiese că adaosul de K şi Cr sau K şi Mn afectează mult activitatea catalizatorului. Prin adaos de Cr şi W sau B, Cr W la un catalizator de Bi-Mo-P-$SiO_2$ modificat faţă de catalizatorul $S_{31}$, activitatea se îmbunătăţeşte, depăşind în cazul cata-

**Tabela 2**

| Catalizatorul | Elemente adăugate catalizatorului de bază | Rezultate obținute în: reacția (1) g AN/l $C_3H_6$ | reacția (2) g MAN/l i-$C_4H_8$ |
|---|---|---|---|
| $S_{31}$ | — | 1,63 | 1,73 |
| $S_{73}$ | $Li_2O$ | inactiv | inactiv |
| $S_{203}$ | $B_2O_3$ | 1,30 | 1,20 |
| $S_{72}$ | $K_2O$ | inactiv | inactiv |
| $S_{197}$ | $V_2O_5$ | — | 0,68 |
| $S_{196}$ | $Cr_2O_3$ | — | 1,26 |
| $S_{54}$ | $Mn_2O_3$ | inactiv | — |
| $S_{199}$ | $Fe_2O_3$ | 1,37 | 1,60 |
| $S_{69}$ | $CO_2O_3$ | 0,85 | — |
| $S_{78}$ | NiO — 0,8% | 0,74 | — |
| $S_{79}$ | NiO — 2,1% | 0,99 | — |
| $S_{63}$ | NiO — 4,2% | 0,93 | — |
| $S_{90}$ | NiO — 4,6% | 1,02 | — |
| $OA_6$, $O_{56}$ | CuO | oxidare înaintată | — |
| $S_{48}$ | ZnO | inactiv | — |
| $S_{76}$ | $As_2O_3$ | oxidare înaintată | — |
| $S_{67}$ | $Ag_2O$ | inactiv | — |
| $S_{70}$ | $Sb_2O_3$ | 0,67 | — |
| $S_{192}$ | BaO | — | 0,28 |
| $S_{52}$ | $CeO_2$ | 1,03 | — |
| $S_{200}$ | $WO_3$ — 15% | — | 1,20 |
| $S_{74}$ | PbO | oxidare înaintată | |
| $S_{68}$ | $K_2O \cdot Cr_2O_3$ | 0,11 | — |
| $S_{59}$ | $K_2O \cdot Mn_2O_3$ | inactiv | — |
| $S_{209}$ * | $Cr_2O_3 \cdot WO_3$ | — | 1,66 |
| $S_{202}$ * | $B_2O_3 \cdot Cr_2O_3Wo_3$ | — | 1,88 |

**Tabela 3**

| Catalizator | Adaos de element la catalizatorul $S_{31}$ | g MAN/l i-$C_4H_8$ 430°C | 450°C | 470°C |
|---|---|---|---|---|
| $S_{193}$ | $WO_3$ = 3,20% | 0,515 | 0,63 | — |
| $S_{200}$ | $WO_3$ = 9,30% | — | 0,90 | 1,20 |
| $S_{201}$ | $WO_3$ = 15% | — | 1,03 | 1,37 |

lizatorului $S_{202}$, activitățile catalizatorului $S_{31}$, considerat drept bază.

Ca o primă concluzie a lucrărilor și rezultatelor prezentate trebuie menționate activitatea și selectivitatea bune ale catalizatorului de tip Bi-Mo-P, depus pe silicagel, în reacția de amonoliză oxidativă a propenei, catalizator care conține un raport atomic Bi/Mo = 1. Acest raport ar corespunde unei structuri a molibdatului de bismut cu formula $Bi_2O_3 \cdot 2MoO_3$ Acest catalizator prezintă rezultate bune și în reacția de oxidare parțială a propenei la acroleină.

**Tabela 4**

| Conversia în produs util, % | Energia aparentă de activare, cal/mol |
|---|---|
| Reacția (1) 70 | 18 300 |
| Reacția (2) 57,5 | 24 400 |
| Reacția (3) 62 | 17 400 |
| Reacția (4) 52 | 21 300 |
| Reacția (5) 25 | — |

Valori mai mici ale activității și selectivității le prezintă catalizatorul în cazul reacțiilor de oxidare parțială și amonoliză oxidativă a izobutenei. Pentru reacția de dehidrogenare oxidativă a metiletilpiridinei, valorile sînt mai mici decît cele publicate în literatura de specialitate pentru dehidrogenarea oxidativă a butenelor comparabile însă cu procesul de dehidrogenare fără oxigen.

Dintre catalizatorii care conțin sisteme diferite față de catalizatorul de bază, rezultate mai bune s-au obținut cu elementele Co și Mo.

**Tabela 5**

| Catalizatori | Compoziția catalizatorului | g AN/l; $C_3H_6$ | g MAN/l i-$C_4H_8$ |
|---|---|---|---|
| $PF_2$ | $P_2O_5 \cdot Fe_2O_3$ | — | 0,69 |
| $S_{203}$ | $Sb_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ | — | 0,57 |
| $S_{204}$ | $Co_2O_3 \cdot MoO_3$ | — | 1,37 |
| $S_{52}$ | $CuO \cdot ZnO_2$ | oxidare înaintată | — |
| $S_{88}$ | $Cr_2O_3 \cdot Ag_2O$ | inactiv | — |
| $F_{46}$ | $MoO_3 \cdot Fe_2O_3$ | — | 0,57 |

În final, se prezintă cele mai bune rezultate obținute, care arată tipuri de catalizatori diferiți.

**Tabela 6**

| Catalizator | Elemente în compoziția catalizatorului | Suportul | Conversia propenei în acrilonitril, % | Conversia izobutenei în metacrilonitril, % |
|---|---|---|---|---|
| $S_{31}$ | Bi, Mo, P | $SiO_2$ | 70 | 57,5 |
| $S_{195}$ | Bi, Mo, P, B | $SiO_2$ | 69 | 54,2 |
| $S_{199}$ | Bi, Mo, P, Fe | $SiO_2$ | — | 53,4 |
| $BCFe_3$ | Bi, Mo, P, Fe | bun conducător de căldură | — | 60 |
| $S_{202}$ | Bi, Mo, P, B, W, Cr | $SiO_2$ | — | 63 |
| $S_{207}$ | Bi, Mo, P, B, W | oxid metalic | — | 60,5 |
| $S_{209}$ | Bi, Mo, P, W, Cr | $SiO_2$ | — | 55,5 |

De menționat că la toți catalizatorii prezentați în tabela 6 borul a fost adăugat sub formă complexată [6]. În acest caz, în compoziția catalizatorului raportul dintre elementele bismut și molibden se modifică.

Unii catalizatori care au prezentat o activitate ridicată în procesul de amonoliză oxidativă a propenei, arată o activitate mai mică în procesul de amonoliză oxidativă a izobutenei. Wolframul, cromul, fierul și borul (sub formă complexată) conferă catalizatorilor în procesul de amonoliză a izobutenei o activitate mai ridicată legată și de unele modificări și posibilități de schimbare a suportului catalizatorului.

Studiile efectuate au prezentat activitatea comparativă a catalizatorilor de bismut-molibden-fosforsilicagel în reacțiile respective, reacții cu elemente comune asupra cărora catalizatorii menționați pot să acționeze în mod analog. O îmbunătățire a activității catalitice poate fi obținută în sisteme cu mai mulți componenți, studii mai sistematice putînd scoate în evidență și acțiunea specifică a elementului adăugat.

**Bibliografie**


1. Șerban, S. și Goidea, D., În: Rev. Chim., **16**, nr. 11–12, 1965, p. 537.
2. Șerban, S., Goidea, D. și Anghel, N. În: Rev. Chim., **17**, nr. 8, 1966, p. 460.
3. Șerban, S. În: Rev. Chim., **18**, nr. 2, 1967, p. 65.
4. Bleijenberg, M., Lippens, C. și Schuit A. J. Catalysis, **4**, nr. 5, 1965, p. 581.
5. Erman, L., Galpenin, E., Kolcin, I., Dobrojanski, G., și Cernîșev, K. Y. Neorg. Him. SSSR, **IX**, nr. 9, 1964, p. 2 174.
6. Șerban, S., Goidea, D., Nicolescu, I. V. Drăgoi, I. Cotigă, M. Anghel, N. Brevet al Republicii Socialiste România 49045, 1965.

Gh. Pria, P. Iacobescu, D. Papa și Smaranda Nicolau

# HIDROGENAREA PRODUȘILOR NESATURAȚI ȘI A COMPUȘILOR CARBONILICI EXISTENȚI ÎN ALCOOLUL BUTILIC

Procedeele industriale moderne de sinteză a alcoolilor pornesc, în general, de la compuși nesaturați, obținîndu-se produse finite prin reacții în care hidrogenarea legăturilor duble și a compușilor carbonilici formează, în mod obligatoriu, una din fazele proceselor de fabricație. Alcoolii rectificați obținuți prin aceste procedee conțin, de obicei, un procent oarecare de compuși nesaturați și carbonilici, care dăunează calității lor.

Gradul de puritate dorit se poate obține greu sau într-un mod costisitor printr-o nouă rectificare. De aceea se preferă o hidrogenare suplimentară, care să ducă la alcooli cu un conținut foarte scăzut de astfel de compuși.

În procedeul de fabricare a butanolului, prin hidrogenarea aldehidei crotonice pe catalizator de cupru, produsul rectificat conține încă 0,5—1% aldehidă crotonică și butirică. Înlăturarea lor este mai economică printr-o nouă hidrogenare decît prin procedeele obișnuite de rectificare.

Din literatura de specialitate rezultă că unul dintre cei mai adecvați catalizatori pentru hidrogenarea atît a produselor nesaturate cît și a grupelor carbonilice este nichelul, sub diferite forme; nichel metalic [6], nichel depus pe oxid de aluminiu [1]; nichel pe kieselgur [4, 5]; nichel pe silicagel [3]; nichel pe platină cu adaos de promotor [2] și pe alte suporturi artificiale sau naturale.

Compușii nesaturați și carbonilici care însoțesc butanolul industrial sînt de forma:

$$R_1—CH=CH—CHO$$
$$R_2—CH_2—CHO$$

în care $R_1$ și $R_2$ sînt grupe $CH_3$ și $C_2H_5$.

Hidrogenarea lor are loc prin reacții de tipul:

$$R_1—CH=CH—CHO + H_2 \rightleftarrows R_1—CH_2—CH_2—CHO + H_2 \rightarrow R_1—CH_2—CH_2—CH_2OH. \quad (1)$$

$$R_2—CH_2—CHO + H_2 \rightleftarrows R_2—CH_2—CH_2OH \quad (2)$$

Reacțiile de hidrogenare pe catalizatori solizi se pot conduce în fază de vapori sau în fază lichidă.

Scopul lucrării a fost determinarea condițiilor optime pentru exploatarea industrială a unui catalizator de nichel, depus pe suport de diatomită și redus în prealabil, pentru hidrogenarea într-o singură fază, atît a dublelor legături cît și a grupelor carbonilice. Reacțiile de hidrogenare au fost efectuate în fază lichidă, deoarece pe de o parte, viteza de reacție este mai mare decît în faza gazoasă, datorită faptului că ele decurg prin mecanisme de reacție mai complexe, în care moleculele solventului se pot adsorbi la suprafața catalizatorului și prin aceasta pot să influențeze starea suprafeței, încărcătura ei electrică, energia liberă și chiar distribuția electronilor pe nivelurile suprafeței, iar pe de altă parte, din considerente economice, deoarece reacțiile în fază lichidă necesită utilaje cu gabarite mult mai reduse decît cele în fază gazoasă.

Pentru determinarea condițiilor optime, s-a utilizat o instalație în flux continuu, care a permis să se lucreze la presiuni cuprinse între 1 și 30 kgf/cm², la temperaturi cuprinse între 20 și 600°C și încărcări specifice cuprinse între 0,25 și 4,15 l butanol/l catalizator și h.

Dintre catalizatorii experimentați (nichel depus pe oxid de aluminiu, pe silicagel, nichel pe kieselgur, nichel pe diatomită indigenă) cele mai bune rezultate ținînd cont de activitatea catalizatorului, cît și de economicitatea producerii lui, s-au obținut cu un catalizator de nichel depus pe diatomită indigenă și redus în prealabil cu hidrogen.

## Partea experimentală

Încercările s-au efectuat într-o instalație în flux continuu în care butanolul, conținînd 0,4—1,2% crotonaldehidă, împreună cu hidrogenul, au fost în prealabil măsurați, preîncălziți și apoi trecuți peste stratul de catalizator.

La produsul de reacție s-a determinat conținutul final în duble legături (analitic prin metoda bromură-bromat) și în grupe carbonilice (analitic cu clorhidrat de hidroxilamină).

Rezultatele au fost confruntate cu analize cromatografice, în care produsele nesaturate s-au exprimat în crotonaldehidă, iar aldehidele saturate în butiraldehidă.

Parametrii urmăriți au fost: temperatura, presiunea, încărcarea specifică a catalizatorului, raportul dintre componenți.

Ca elemente de eficacitate s-au considerat prescripțiile standardelor internaționale pentru butanol de sinteză (max. 0,2% aldehide totale cf. ASTM, B.S, st. polonez etc.)

Performanțele catalizatorului preparat au fost comparate cu cele ale unui catalizator folosit în prezent în instalația industrială.

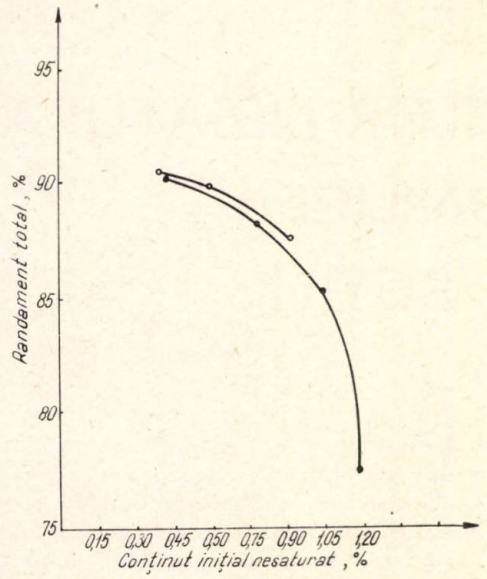



Fig. 1. Randamente de hidrogenare comparate:
● — pe catalizator industrial; o — pe catalizator preparat.

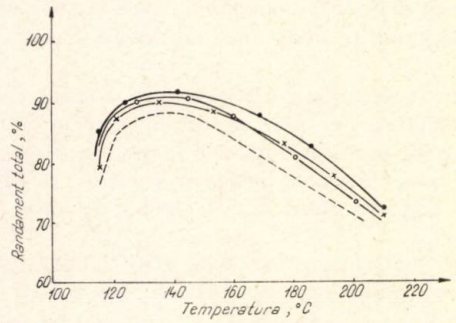



Fig. 2. Influența temperaturii asupra randamentului total de hidrogenare:
● — la încărcare specifică 0,25 1/1 cat. h; o — la încărcare specifică 0,56 1/1 cat. h.; x — la încărcarea specifică 0,87 1/1 cat. h.; — — — la încărcare specifică 1,10 1/1 cat. h.

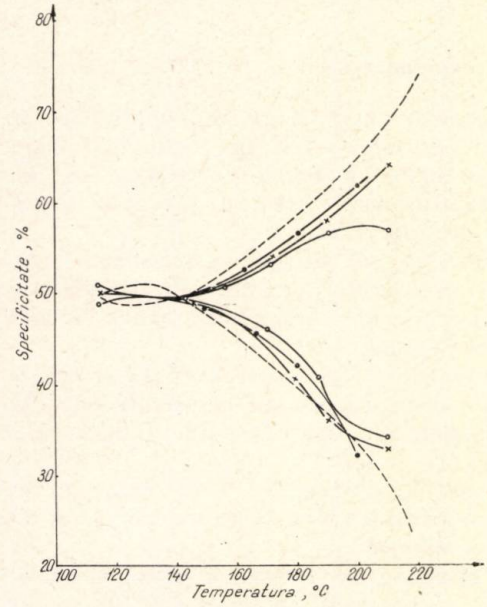



Fig. 3. Influența temperaturii asupra specificității catalizatorului:
o — la încărcarea specifică 0,25 1 butanol/1 cat. h.; ● —la încărcarea specifică 0,56 1 butanol/1 cat. h.; x — la încărcarea specifică 0,87 1 butanol/1 cat. h.; ———— la încărcarea specifică 1,10 1 butanol/1 cat. h.

Rezultatele obținute sînt redate în diagramele prezentate în figurile 1, 2 și 3.

Diagrama din figura 1 prezintă comparativ rezultatele obținute cu catalizatorul folosit în prezent în instalație și cel preparat de autori.

Diagrama s-a întocmit pe baza randamentelor obținute cu ambii catalizatori, la valorile optime ale tuturor parametrilor respectivi. Se poate constata că activitatea catalizatorului preparat este cel puțin egală cu cea a catalizatorului folosit în prezent în instalație.

Din diagrama 2, în care se prezintă influența temperaturii asupra randamentului de hidrogenare, rezultă că temperatura optimă de lucru este de 130°C. Se obțin randamente apropiate de cel maxim în intervalul 125—145°C. Randamentul de hidrogenare a dublelor legături a fost 95%, iar cel al grupelor carbonilice de circa 85% (în diagramă figurează ca randament total randamentul calculat din cele două randamente parțiale).

S-a lucrat la presiune constantă și încărcări specifice variabile. Intervalul de temperatură studiat a fost 115—220°C. S-a ales acest interval ținînd seama de exotermicitatea ambelor reacții de hidrogenare (1) și (2), precum și de faptul că depășirea unei anumite limite de temperatură 200°C favorizează dehidrogenarea alcoolului la aldehidă.

La temperaturi mai ridicate, randamentul de hidrogenare al dublelor legături crește, însă, paralel, se produce o scădere a celui de hidrogenare a grupelor carbonilice. Randamentul de hidrogenare diferit, al dublelor legături față de grupa carbonilică se datorește reversibilității diferite a reacțiilor (1) și (2). Diferențele de randament ale celor două reacții provin dintr-o scădere pronunțată a specificității catalizatorului, la ridicarea temperaturii, pentru hidrogenerea grupei carbonilice.

În diagrama redată în figura 3, se prezintă curbele de specificitate a catalizatorului pentru hidrogenarea dublei legături și grupei carbonilice la diferite temperaturi, confirmînd cele menționate.

Specificitatea s-a calculat făcînd raportul dintre hidrogenul consumat pentru reacțiile (1), respectiv (2), și hidrogenul total reacționat. Lucrările s-au efectuat la presiuni constante, circa 25 kg/cm$^2$, deoarece la presiuni joase reacția ar fi urmat să se desfășoare în stare gazoasă. S-au menținut de asemenea constante temperatura și volumul de catalizator. S-a exprimat încărcarea specifică în 1 butanol/1 catalizator și h.

Diagrama prezentată în figura 4 arată influența încărcării specifice asupra randamentului. Din această diagramă reiese că reacția a decurs în condițiile cele mai bune, pentru o încărcare specifică mai mică decît 1,1. Încărcarea specifică de 1,1 corespunde unui regim de curgere laminar, deoarece criteriul Reynolds are valoarea Re = 0,481 (după regula generală a curgerilor laminare prin astfel de umpluturi Re este mai mic decît 40).

Aceasta explică foarte bine faptul că reacțiile de hidrogenare au decurs cu randamente sensibil egale în limite largi de variație a încărcării specifice, 0,25—1,1 1 butanol/1 catalizator și h.

La temperaturi constante, încărcarea specifică nu influențează sensibil specificitatea catalizatorului

față de reacția, (1) respectiv (2), cele două curbe pentru 125 și 135°C avînd alură aproape identică și fiind și foarte apropiate ca valori. Se desprinde concluzia că specificitatea catalizatorului față de reacțiile (1) și (2) este dependentă practic numai de temperatură (așa cum rezultă din diagrama 3).

Încărcarea specifică influențează mult asupra randamentului dacă valorile ei sînt mai mari decît 1,1. Se observă că la o încărcare specifică de numai 1,5 l butanol/l catalizator și oră, valoarea randamentului scade cu circa 25% (de la circa 92 la 65%), ca pentru o valoare 4 a încărcării specifice să se înjumătățească.

În cadrul lucrărilor a fost, de asemenea, urmărit raportul optim dintre componenți (butanol: hidrogen). Au fost menținute constante presiunea, temperatura, încărcarea specifică a catalizatorului.

Valoarea optimă corespunde unui raport molar de 11: 0,15 moli butanol: moli hidrogen. Mărirea cantității de hidrogen peste această valoare nu influențează randamentul de reacție, ceea ce se explică prin faptul că acest raport molar între butanol și hidrogen este suficient, pentru a asigura hidrogenarea conform reacțiilor (1) și (2), la nivelul unui conținut maxim de 1% crotonaldehidă și butiraldehidă în butanol rectificat.

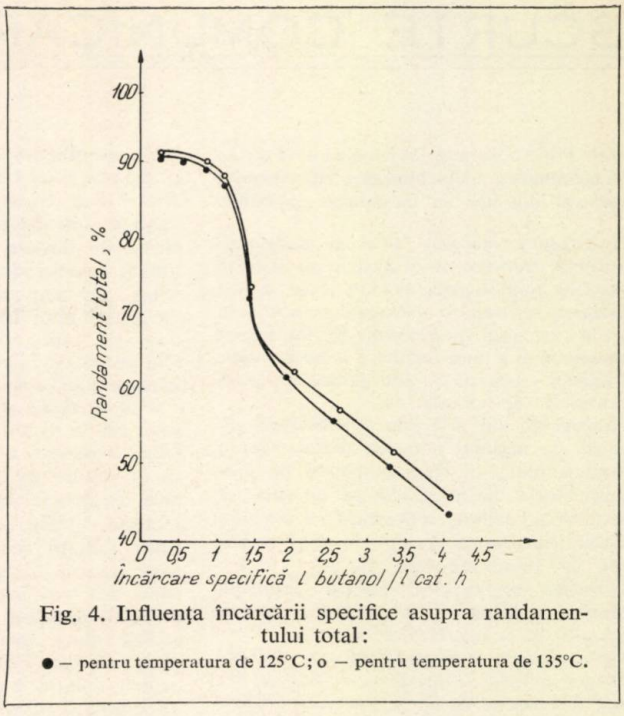


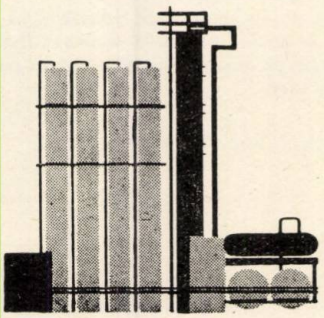

Fig. 4. Influența încărcării specifice asupra randamentului total:
● — pentru temperatura de 125°C; o — pentru temperatura de 135°C.

## Concluzii

Din lucrările efectuate în vederea asigurării unei calități corespunzătoare a butanolului prin hidrogenarea compușilor nesaturați și carbonilici din butanolul rectificat pe catalizator de nichel depus pe suport de diatomită indigenă, rezultă că parametrii optimi pentru realizarea reacțiilor de hidrogenare (1) și (2) sînt: presiunea 25—26 kg/cm², temperatura 125 — 145°C; încărcarea specifică 1,1 l butanol/l catalizator și h, raport molar butanol: hidrogen, 11: 0,15.

**Bibliografie**

1. Sokolski, D. B. Reacții în fază lichidă. Alma Ata, 1964.
2. Delpine, M. și Horeau, A. În: Bull. Soc. Chim. 5, nr. 4, 1947, p. 3.
3. Sokolski, D. B. și Papova, H. M. În: Vestn. Akad. Nauk kozanski S.S.S.R. 1, 1957.
4. Hebbard, G. și Hunt, W. Pat. S.U.A. 2359759, 1944.
5. Buler, T. Pat. SUA 2391004, 1945.
6. Sokolski, D. B. Hidrogenarea în soluții, Alma Ata, 1962.



# SCURTE COMUNICĂRI

Gh. Popescu şi Mihaela Dura:
**Determinarea radiochimică a hidrogenului sulfurat din aer cu un aparat portabil.**

Hidrogenul sulfurat este o substanţă întîlnită frecvent în industrie în diverse procese tehnologice, printre care la fabricarea viscozei, la extracţia, la rafinarea şi la cracarea petrolului, la fabricarea cauciucului, a unor uleiuri, a unor produse chimice, organice şi anorganice în laboratoarele de chimie etc.

Hidrogenul sulfurat este o substanţă gazoasă cu acţiune puternic toxică asupra organismului, în care pătrunde pe cale respiratorie. Se manifestă ca un toxic al respiraţiei celulare, acţionează ca şi acidul cianhidric asupra fierului, blocînd procesul de oxido-reducere [1, 2].

Normele republicane pentru protecţia muncii stabilesc o concentraţie maxim admisă de 10 mg $H_2S/m^3$ aer [3].

Determinarea microconcentraţiei de hidrogen sulfurat se impune a se face atît din aer, din mediul de lucru, pentru a preveni riscurile de intoxicaţie, cît şi în scopuri tehnologice, din diverse amestecuri gazoase, care constituie materia primă, produse intermediare sau finite în procesele de fabricaţie.

Detectarea sau determinarea se face prin metode volumetrice, gravimetrice, colorimetrice, polarografice, cromatografice etc. [4, 7, 9].

Dintre metodele elaborate, metoda spectrofotometrică bazată pe reacţia cu N, N-dimetil-*p*-fenilendiamină şi formarea albastrului de metilen, a cărui sensibilitate este de ordinul a $10^{-6}$ g, se aplică în laboratoarele de toxicologie uzinale din unităţile chimice [3, 9].

S-a experimentat o metodă simplă şi sensibilă pentru determinarea submicroconcentraţiilor de hidrogen sulfurat din aer. Amestecul gazos cu conţinut de hidrogen sulfurat este trecut printr-o hîrtie de filtru impregnată cu clorură mercurică avînd $^{203}Hg$. După îndepărtarea prin spălare a clorurii mercurice în exces, se determină, cu ajutorul unui detector de radiaţii beta sau gama, activitatea mercurului impregnat în porii hîrtiei de filtru sub formă de sulfură de mercur. Activitatea mercurului fiind direct proporţională cu concentraţia de hidrogen sulfurat din amestecul gazos se află imediat folosind o scară de etalonare.

### Modul de lucru

În figura 1 se arată dispozitivul folosit pentru reţinerea hidrogenului sulfurat din amestecul gazos.

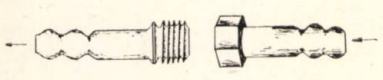


Fig. 1.

Hîrtia de filtru avînd forma unei rondele cu diametrul de 1,5 cm este fixată etanş în dispozitivul arătat, perpendicular pe direcţia de introducere a amestecului gazos. Hîrtia de filtru a fost impregnată cu o soluţie apoasă de clorură mercurică cu $^{203}Hg$ de activitate specifică 1,5—1,8 mCi/g, şi apoi uscată şi păstrată într-o fiolă de sticlă închisă.

Din amestecul gazos în care concentraţia hidrogenului sulfurat este cuprinsă între 1 şi 20 $\mu$g $H_2S/l$ se trece un volum cuprins între 100 şi 10 ml, cu un debit de 0,6 l/h. După scoatere, hîrtia de filtru se spală cu un volum fix de 100 ml apă distilată prin curgere în jet slab.

Izotopul $^{203}Hg$ are T 1/2 = 47 zile şi emite radiaţii beta (100%) cu E= 0,21 MeV şi radiaţii gama (83%) cu E = 0,279 MeV, aşa încît activitatea hîrtiei de filtru în porii căreia se află sulfura de mercur activă, după spălare, se poate măsura cu un detector Geiger-Muller cu fereastră pentru radiaţii beta sau cu un detector de scintilaţii cu cristal de NaJ (Tl) pentru radiaţii gama racordat la un integrator portabil.

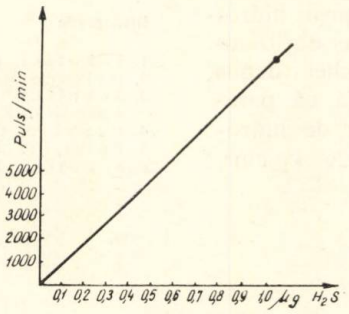



Fig. 2.

În figura 2 se arată media rezultatelor obţinute pentru un grup de determinări, folosind un detector cu fereastră racordat la un numărător de impulsuri $B_2$ de construcţie sovietică.

Rezultate asemănătoare au fost obţinute cu un detector de scintilaţie racordat la un aparat integrator portabil, tip Scintiport, fabricaţia IFA (R.S.R.).

Pentru construirea curbei-etalon s-a folosit un amestec-etalon de hidrogen sulfurat preparat într-un recipient, procedînd ca şi în cazul probelor.

Scara de etalonare este necesar a se verifica periodic, pentru a corecta abaterile cauzate de dezintegrarea în timp a mercurului activ.

Calcul: $\text{mg } H_2S/m^3 = \frac{X}{v}$

în care:

$X$ este concentraţia de hidrogen sulfurat care corespunde în scara de etalonare la numărul de impulsuri al probei;

$v$ — volumul de aer recoltat.

În cazul în care alături de hidrogen sulfurat se află în aer sau în amestecul gazos şi mercaptan, din cauză că interferă, se procedează ca şi în cazul metodei spectrofotometrice cu N,N-dimetil-*p*-fenilendiamină la separarea acestuia [10].

În acest scop, amestecul gazos este trecut printr-un impinger mic conţinînd 10 ml soluţie absorbantă, preparată astfel: 4,3 g sulfat de cadmiu ($CdSO_4 \cdot 8H_2O$) se dizolvă în apă şi separat se dizolvă 0,3 g NaOH în 10—20 ml apă. Peste aceasta se adaugă soluţia de cadmiu şi se dilueză la 1 000 ml cu apă. Se agită foarte bine înainte de întrebuinţare.

După recoltare, impingerul se racordează la dispozitivul arătat în figura 1, la care se află fixată hîrtia de filtru cu mercur activ; se adaugă 1 ml acid sulfuric concentrat, şi hidrogenul sulfurat se antrenează cu aer purificat cu un debit de 0,6 l/h şi se procedează ca în cazul precedent.

### Concluzii

A fost experimentată cu rezultate pozitive o metodă nouă radiochimică, pentru determinarea submicroconcentraţiilor de hidrogen sulfurat din amestecuri gazoase. Metoda are o sensibilitate de $10^{-7}$g hidrogen sulfurat, este specifică şi rapidă.

Se foloseşte o soluţie de clorură de mercur cu $^{203}Hg$, impregnată pe o hîrtie de filtru pe care $H_2S$ este reţinut sub formă de sulfură de mercur.

Pentru măsurarea activităţii mercurului, proporţională cu concentraţia hidrogenului sulfurat, se foloseşte un detector de scintilaţie cu cristal, conectat la un aparat integrator portabil (scintiport fabricaţie R.S.R.).


1. Patty. În: Industrial Hyg. and Toxicology II, Ed. 2, New York, 1962.
2. *** Fişa toxicologică pentru hidrogen sulfurat. Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere — seria PSIM-Bucureşti, 1967.
3. *** Normele republicane pentru protecţia muncii, Bucureşti, 1966.
4. Liteanu, C. Analiza cantitativă. Volumetria. Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1962.
5. Anaterman, şi Hull, A. În: The Analyst, **85**, 1960, p. 211.
6. Jacobs, M. The Analytical Chemistry of Industrial poisons hazards and solvents, New York, London, 1949.
7. Reizenblat, E. În: Zavodok labor. nr. 6, 1966.
8. Pore, J. În. J. Air Pollution Central Assoc., 16, nr. **6**, 1966.
9. Grueneat, A. În: Talanta, **15**, nr. 5, 1968.
10. Hezekide, M. şi colaboratorii. În: J. Am. Hyg. Assoc., **21**, nr. 6, 1960.


△ △ △

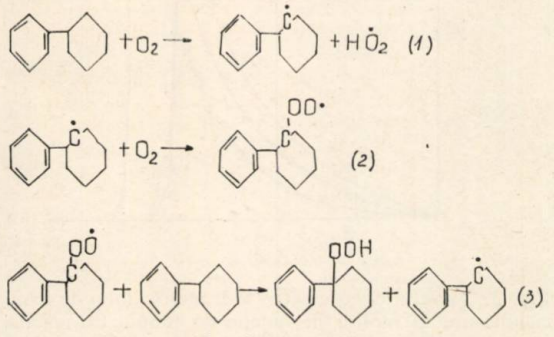
I. Vodnar

# HIDROPEROXIDAREA FENILCICLOHEXANULUI

Începînd cu cercetările lui Bach şi Engler, peroxizii capătă o importanţă din ce în ce mai mare printre combinaţiile organice. Hidroperoxizii de diferite tipuri îşi găsesc un domeniu tot mai larg de întrebuinţare industrială: ca iniţiatori de polimerizare, ca produse intermediare la fabricarea fenolilor, a acetonei, a ciclohexanonei, în vulcanizarea cauciucului etc.

Hidroperoxidul de fenilciclohexan este una dintre combinaţiile a cărei importanţă este tot mai mult apreciată în ultimii ani, cînd se pare că el poate deveni o materie primă industrială la fabricarea fenolului şi ciclohexanonei, care sînt materii prime în procesul de fabricare a relonului.

Mecanismul reacţiei de hidroperoxidare a fenilciclohexanului, în absenţă de promotori, poate fi redat în felul următor [1, 2]:



Mecanismul reacţiei.

În literatura de specialitate au apărut mai multe lucrări care se ocupă cu diferitele aspecte ale mecanismului şi cineticii reacţiei de hidroperoxidare a fenilciclohexanului şi derivaţilor săi [3—14].

Datorită importanţei pe care ar putea s-o aibă hidroperoxidul de fenilciclohexan în industria petrochimică din ţara noastră, s-a considerat că este util să se facă un studiu sistematic privind posibilităţile de hidroperoxidare a fenilciclohexanului. Acest studiu va servi şi la elaborarea unei metode de lucru adecvate, precum şi la punerea în aplicaţie a metodei de „hidroperoxidare în peliculă de lichid" elaborată de autor [15].

În această lucrare se redau rezultatele experimentale obţinute la hidroperoxidarea fenilciclohexanului cu oxigen tehnic, folosind o instalaţie de laborator care a permis şi urmărirea cineticii reacţiei. S-a acordat o importanţă deosebit de mare studierii efectului pe care îl au asupra procesului de hidroperoxidare următorii parametri: temperatura, durata de hidroperoxidare, concentraţia fenilciclohexanului în proba luată în lucru, efectul diferiţilor iniţiatori (hidroperoxid de cumen, hidroperoxid de butil terţiar, hidroperoxid de fenilciclohexan, diferiţi anioniţi şi adipat de sodiu) şi debitul de oxigen. De asemenea, s-a urmărit concentraţia maximă de hidroperoxid ce poate fi realizată în diferite condiţii de lucru, precum şi descompunerea termică a produsului de hidroperoxidare.

## Partea experimentală

*Metoda de lucru*

Fenilciclohexanul folosit s-a preparat din benzen şi ciclohexanol prin metoda descrisă de Lipovici şi Ceneţ [16]. Volumul total al probelor luate în lucru a fost de 15 ml. În unele experienţe, probele au fost diluate cu brombenzen. Ca agent de hidroperoxidare s-a folosit oxigenul tehnic care, înainte de a fi folosit, a fost purificat. Curentul de oxigen s-a trecut în mod continuu prin proba supusă hidroperoxidării. La anumite intervale de timp, din proba aflată în lucru s-au scos cîte 0,25 ml şi s-a dozat hidroperoxidul printr-o metodă iodometrică [17].

*Descrierea şi funcţionarea instalaţiei*

Hidroperoxidarea fenilciclohexanului s-a realizat în instalaţia prezentată în figura 1, care se compune din următoarele piese: butelia *1* pentru oxigen teh-

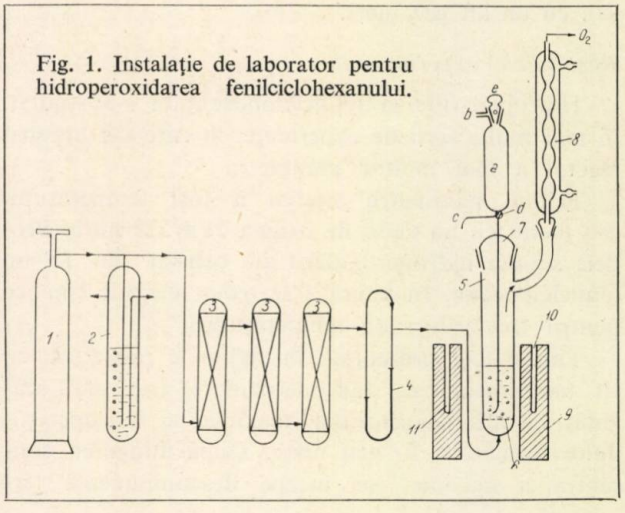


Fig. 1. Instalaţie de laborator pentru hidroperoxidarea fenilciclohexanului.

nic; siguranța de presiune *2*, care este confecționată din sticlă obișnuită și care servește la realizarea presiunii necesare pentru trecerea oxigenului prin instalație; turnurile *3*, pentru purificarea oxigenului, umplute pe rînd cu calce sodată, clorură de calciu anhidră și cărbune activ; reometrul *4*, cu care se măsoară debitul de oxigen; vasul de oxidare *5*, prevăzut cu placa poroasă *6*, care servește la dispersarea oxigenului în masa hidrocarburii supuse hidroperoxidării; dispozitivul *7*, pentru luarea probelor, în vederea urmăririi cineticii de hidroperoxidare; refrigerentul cu șlif *8*, în care se produce condensarea vaporilor de hidrocarbură antrenați de către curentul de oxigen; cuptorul electric *9*, confecționat dintr-un bloc de aluminiu, cu ajutorul căruia se face încălzirea aparatului de oxidare *5*. Cuptorul este prevăzut cu un sistem de reglare a temperaturii, compus dintr-un releu electric și un termometru de contact care se fixează în locașul *10* al cuptorului.

Oxigenul necesar hidroperoxidării se ia din butelia *1*, se trece prin siguranța de presiune *2* și prin turnurile de purificare a oxigenului *3*, în care se reține umiditatea, bioxidul de carbon și eventualele urme de combinații cu sulf. În continuare, oxigenul purificat trece prin reometrul *4*, în vederea determinării debitului, după care ajunge în aparatul de oxidare *5*, trece prin placa poroasă *6* și barbotează prin stratul de hidrocarbură aflat în aparat. Din aparatul *5* oxigenul ajunge în refrigerentul *8*, de unde se evacuează în atmosferă.

Aparatul de oxidare se menține la temperatura de regim, cu ajutorul cuptorului electric *9*.

Cu ajutorul dispozitivului *7*, în decursul unei experiențe, la diferite intervale de timp, se iau probe de cîteva zeci de mg, în care se dozează hidroperoxidul format.

Proba pentru analiză se scoate mai întîi în vasul *1* al dispozitivului *7* prin aspirație. În acest timp, orificiul dopului *e* se aduce în dreptul tubului lateral *b*. De aici, cu ajutorul robinetului cu trei căi *d*, cantitatea de substanță necesară analizei se evacuează prin tubul *c*, iar restul de substanță se reintroduce în vasul de oxidare. La nevoie, vasul *a* se umple cu azot sau cu un alt gaz inert.

*Rezultatele experimentale*

Hidroperoxidarea fenilciclohexanului s-a studiat, în mai multe serii de experiențe, în care s-a urmărit efectul a mai multor parametri.

Primul parametru studiat a fost temperatura. S-a lucrat cu un debit de oxigen de 6 520 ml/h. Probele supuse hidroperoxidării au constat din 15 ml fenilciclohexan. În figura 2 se redau curbele cinetice pentru trei valori de temperatură.

Din datele prezentate în figura 2 reiese că cu cît temperatura de hidroperoxidare este mai scăzută, cu atît concentrația maximă a hidroperoxidului format va fi mai mare. După atingerea concentrației maxime, se începe descompunerea termică a hidroperoxidului. Începînd de la 120°C descompunerea este vehementă.

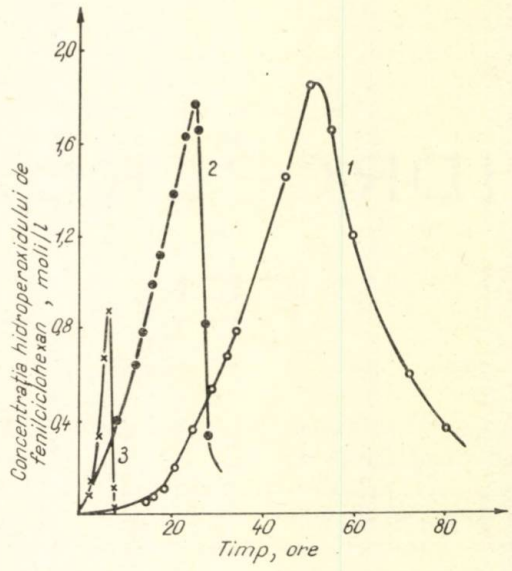



Fig. 2. Variația concentrației hidroperoxidului de fenilciclohexan, în moli/l, în funcție de timpul de reacție, în ore, la diferite temperaturi de reacție și un debit de oxigen de 6,52 l/h:
*1* — 110°C; *2* — 120°C; *3* — 130°C.

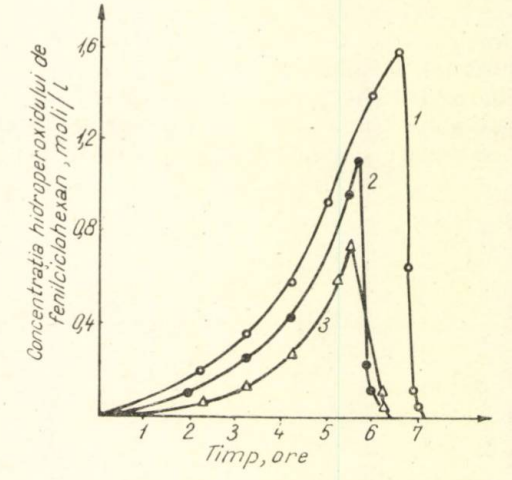



Fig. 3. Variația concentrației hidroperoxidului de fenilciclohexan, în moli/l, în funcție de timpul de reacție, la diferite debite de oxigen (t = 130°C):
*1* — 17 l/h; *2* — 10,28 l/h; *3* — 5,00 l/h $O_2$.

Lucrînd la 110°C (curba *1*), concentrația maximă de hidroperoxid ce poate fi realizată este de 1,853 moli/l, iar la 130°C de 0,885 moli/l. Deoarece perioada de inducție la temperaturi mai joase decît 110°C este de peste 25 de ore, s-au efectuat și cîteva experiențe la care temperatura de regim la început a fost de 130°C, iar după ce concentrația în hidroperoxid a probei a crescut la circa 0,6 moli/l, temperatura s-a coborît treptat pînă la 110°C, unde s-a continuat apoi hidroperoxidarea. În felul acesta s-a putut ajunge la o concentrație a hidroperoxidului de 2,297 moli/l, iar perioada de inducție a putut fi mult redusă.

În continuare, s-a urmărit influența debitului de oxigen asupra procesului de hidroperoxidare. Rezultatele acestei serii de experiențe sînt ilustrate în figura 3. S-a lucrat la temperatura constantă de 130°C. Curbele din figura 3 arată ca viteza de hidroperoxidare depinde de debitul de oxigen. Această dependență este și mai evidentă în privința concentrației maxime de hidroperoxid, care poate fi realizată și anume la un debit de oxigen de 17 l/h concentrația maximă de hidroperoxid care s-a putut realiza a fost de 1,6 moli/l, iar la un debit de 5 l/h a fost de 0,755 moli/l. Acest fenomen se poate datora produselor ușor volatile, care pot provoca descompunerea hidroperoxidului. Dacă debitul de oxigen este mare, produsele ușor volatile sînt ușor antrenate din sistem și, ca urmare a acestui fapt, descompunerea hidroperoxidului se va produce după realizarea unor concentrații de hidroperoxid mai mari.

Este interesant de semnalat faptul că descompunerea hidroperoxidului se începe în toate experiențele după o durată de hidroperoxidare de 5,5—6,5 ore.

În următoarea serie de experiențe s-a studiat efectul pe care îl au asupra procesului de hidroperoxidare adaosurile de hidroperoxid de cumen. Experiențele s-au efectuat la 130°C și cu un debit de oxigen de 10,28 l/h. În figura 4 se reprezintă dependența dintre concentrația maximă de hidroperoxid ce poate fi realizată și cantitatea de inițiator (hidroperoxid de cumen) folosită.

Din datele prezentate în figurile 4 reiese că hidroperoxidul de cumen este un bun inițiator al reacției. În același timp, se poate constata că, prin mărirea concentrației inițiatorului în proba luată în lucru peste valoarea de 0,355 moli/l, concentrația maximă de hidroperoxid nu mai poate fi mărită și, de asemenea, nici viteza de hidroperoxidare (viteza maximă atinsă este egală cu 0,869 moli $l^{-1} \cdot h^{-1}$).

În calitate de inițiator de hidroperoxidare pot fi folosite diferite substanțe care, în funcție de proprietățile lor chimice, pot influența în mod diferit procesul de hidroperoxidare. În figura 5 sînt ilustrate rezultatele obținute în experiențele în care drept inițiatori s-au folosit: hidroperoxidul de terț-butil, hidroperoxidul de cumen, hidroperoxidul de fenilciclohexan și adipatul de sodiu. Debitul de oxigen a fost de 10,28 l/h, iar temperatura de 130°C.

Curbele din figura 5 arată că viteza inițială maximă de hidroperoxidare poate fi obținută prin folosirea ca inițiator a hidroperoxidului de cumen (curba *4*), după care urmează hidroperoxidul de fenilciclohexan (curba *3*), hidroperoxidul de terț-butil și, în sfîrșit, adipatul de sodiu (curba *1*). Concentrația hidroperoxizilor folosiți a fost de 0,355 moli/l, iar a adipatului de sodiu de 1%, în comparație cu cantitatea probei supuse hidroperoxidării.

Hidroperoxidul de terț-butil la începutul experiențelor în care s-a folosit drept inițiator (curba *2*) suferă o descompunere parțială, datorită instabilității sale termice.

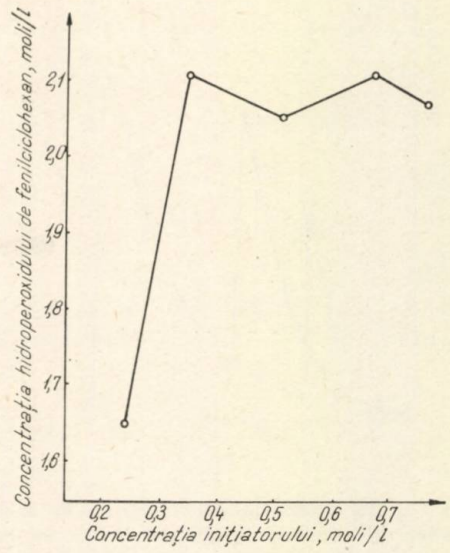



Fig. 4. Variația concentrației maxime de hidroperoxid de fenilciclohexan, în moli/l, în funcție de concentrația inițiatorului (hidroperoxid de cumen), debitul de oxigen fiind de 10,28 l/h, iar temperatura de reacție de 130°C.

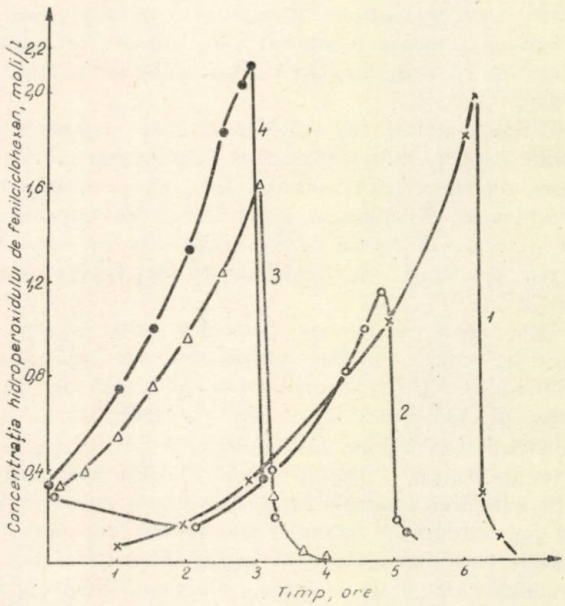



Fig. 5. Dependența dintre concentrația hidroperoxidului de fenilciclohexan, în moli/l, și timpul de reacție, în ore, folosind diferiți inițiatori și lucrînd cu un debit de oxigen de 10,28 l/h, temperatura fiind de 130°C: *1* — adipat de sodiu; *2* — hidroperoxid de terț-butil; *3* — hidroperoxid de fenilciclohexan; *4* — hidroperoxid de cumen.

De remarcat este faptul că adipatul de sodiu folosit în proporții de numai 1%, față de cantitatea probei, s-a dovedit a fi un bun inițiator al reacției de hidroperoxidare. El reduce mai puțin perioada de inducție decît hidroperoxizii, în schimb face posibilă realizarea unei concentrații maxime de hidroperoxid egală cu cea care se obține în experiențele inițiate cu hidroperoxid de cumen. Inițierea cu adipat de sodiu mai prezintă și avantajul că el nu produce impuri-

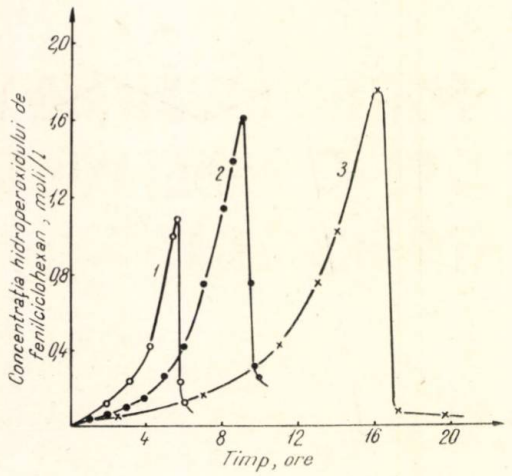



Fig. 6. Variația concentrației hidroperoxidului de fenilciclohexan, în moli/l, în funcție de timpul de reacție în ore, la diferite concentrații ale probei luate în lucru (debit de oxigen 10,28 l/h; t = 130°C):
*1*—100 % fenilciclohexan; *2*—83,34 % fenilciclohexan; *3*—66,66% fenilciclohexan.

ficarea hidroperoxidului format prin descompunerea sa termică și poate fi separat ușor atît prin extracție cu apă cît și prin distilarea produsului de hidroperoxidare.

Ultimul parametru studiat a fost concentrația probei supuse hidroperoxidării. Reducerea concentrației s-a făcut prin diluarea fenilciclohexanului cu brombenzen. Rezultatele acestei serii de experiențe sînt ilustrate în figura 6. S-a lucrat cu un debit de oxigen de 10,28 l/h, temperatura de reacție fiind 130°C.

Din alura și forma curbelor din figura 6 reiese că viteza de hidroperoxidare cea mai mare (0,35 moli.$l^{-1}$.$h^{-1}$) se realizează în cazul în care proba de hidroperoxidare este formată numai din fenilciclohexan (curba *1*) și scade treptat (0,26, respectiv 0,21 moli.$l^{-1}$.$h^{-1}$), o dată cu diluarea probei cu brombenzen (curbele *2* și *3*). În schimb, cu cît proba este mai diluată cu brombenzen, cu atît concentrația maximă de hidroperoxid de fenilciclohexan ce poate fi realizată va fi mai mare. De aici reiese că, în probele mai diluate, fenilciclohexanul se hidroperoxidează în proporții mai mari decît în probele formate numai din hidrocarbura pură.

În toate experiențele care au fost efectuate, s-a urmărit și decompunerea termică a hidroperoxidului format. S-a putut constata că viteza de descompunere este uneori atît de mare (la 140°C), încît poate să ducă la explodarea probei.

## Concluzii

În urma experiențelor efectuate cu scopul de a studia hidroperoxidarea fenilclclohexanului în prezența, precum și în absența inițiatorilor, se pot formula următoarele concluzii:

— hidroperoxidarea are loc cu o perioadă de inducție mare, în cazul în care nu se folosesc inițiatori. La temperatura de 110°C perioada de inducție este de circa 20 de ore. O dată cu creșterea temperaturii perioada de inducție scade brusc, astfel încît la 130°C ea are o valoare de numai circa 2 ore;

— concentrația maximă de hidroperoxid care poate fi realizată este cu atît mai mare cu cît temperatura este mai scăzută;

— o dată cu creșterea debitului de oxigen, crește și concentrația maximă de hidroperoxid care poate fi obținută la o anumită temperatură de regim;

— hidroperoxidarea poate fi inițiată prin folosirea diferiților inițiatori. Dintre cei folosiți, hidroperoxidul de cumen s-a dovedit a fi cel mai eficace. Concentrația maximă a acestuia, necesară pentru eliminarea totală a perioadei de inducție și pentru realizarea concentrației maxime posibile de hidroperoxid, este de 0,355 moli/l. În același timp, debitul de oxigen trebuie să fie de 10,28 l/h, iar temperatura de 130°C.

— adipatul de sodiu care a fost folosit prima dată de autor s-a dovedit a fi un bun inițiator al procesului de hidroperoxidare a fenilciclohexanului;

— prin diluarea probelor de hidrocarbură cu brombenzen, concentrația maximă de hidroperoxid ce poate fi realizată la o anumită temperatură și debit de oxigen crește;

— descompunerea termică a hidroperoxidului de fenilciclohexan, la temperaturi care depășesc valoarea de 110°C, se produce vehement.

**Bibliografie**


1. Neniţescu, C. D. Tratat de chimie organică, I, Ed. tehnică, Bucureşti, 1966, p. 251.
2. Kropf, H. În: Liebigs Ann. Chem., **637**, 1960, p. 93.
3. Kropf, H. În: Liebigs Ann. Chem., **637**, 1960, p. 73.
4. Wieland, H. şi Franke, W. În: Liebigs Ann. Chem., **464**, 1928, p. 101.
5. Franke, W. În: Liebigs Ann. Chem., **498**, 1932, p. 129.
6. Serghienko, S. R. şi Cerneak, N. Ia. În: Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R. **113**, nr. 2, 1957, p. 351.
7. Erofeev, B. V., Tirko, A. I. şi Terenteva, I. N. În: Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R. **124**, nr. 2, 1959, p. 335.
8. Zavgorodni, S. V., Novikov, I. M. Kriocikova, V. G. şi Sciatalov, P. V. În: Khim. Prom., **3**, 1962, p. 181.
9. Novikov, I. N. şi Zavgorodni, S. V. În: Ukr. Khim. Zhur., **29**, nr. 9, 1963, p. 950.
10. Redoşkin, B. A., Suşunov, V. A. şi Kurocikin, N. I. În: Trudy po khim. i khim. tehnologhii, **1**, 1960, p. 3.
11. Redoşkin, B. A. şi Suşunov, V. A. În: Trudy po khim, i. khim. tehnologhi, **1**, 1961, p. 157.
12. Russell, G. A. În: J. Am. Chem. Soc., **78**, 1956, p. 1 047.
13. Erofeev, B. V. şi Soroko, T. I. În: J. Prikl. Him., **33**, nr. 4, 1960, p. 903.
14. Brown, C. E. H., Pennington, A. A. şi Tripper, C. F. H. În: Discuss. Faraday Soc., **10**, 1951, p. 282.
15. Vodnar, I. Brevet al Republicii Socialiste România 57328, 1968.
16. Lipovici, V. G. şi Ceneţ, V. V. În: J. Org. Him., **1**, ns. 12, 1965, p. 2 151.
17. Raley, H., Rust, F. şi Vaughan, W. În: J. Am. Chem. Soc., **70**, 1948, p. 1 336.


◊ ◊ ◊

I. Hudea, M. Boerescu, M. Petrescu şi C. Cazacu

# GAZUL METAN—MATERIE PRIMĂ PENTRU FABRICAREA ÎNGRĂŞĂMINTELOR CU AZOT ŞI A METANOLULUI ÎN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Factorii determinanţi ai economicităţii producţiei de îngrăşăminte cu azot şi în special a amoniacului, care stă la baza acestor îngrăşăminte, precum şi a producţiei de metanol sînt: sursa de materie primă, tehnologia de fabricaţie şi capacitatea unitară a liniei de fabricaţie.

Alegerea materiei prime este determinată de posibilitatea de procurare a acesteia, de nivelul preţului de cost şi de cheltuielile pe care le implică transformarea ei în gaz de sinteză.

Bogatele resurse, accesibilitatea transportului, combinate cu cheltuieli minime pentru prelucrare, fac posibilă considerarea gazelor naturale şi apoi a produselor petroliere ca fiind cea mai economică materie primă pentru producţia de amoniac şi metanol.

Pe plan mondial, celelalte materii prime se folosesc într-o proporţie din ce în ce mai mică, în funcţie de condiţiile specifice fiecărei ţări.

O serie de instalaţii au fost trecute în ultimii ani de pe cocs sau cărbune pe gaze naturale sau produse petroliere.

Noile uzine de amoniac şi metanol construite în ultimii 5 ani se bazează, în special, pe gaze naturale sau hidrocarburi lichide. În anul 1963, de exemplu, gazele naturale şi hidrocarburile lichide au contribuit cu 60% la producţia mondială de azot.

În viitor, procentul de îngrăşăminte cu azot obţinut din gaze naturale şi hidrocarburi lichide tinde să devină tot mai mare.

Ca urmare a acestui fapt, industriile amoniacului şi metanolului sînt tot mai legate de industria petrochimică.

Perspectivele de dezvoltare a industriei petrochimice sînt practic nelimitate, ţinînd cont că, în prezent, doar 7—8% din ţiţei şi 3,5% din gazele extrase pe plan mondial sînt prelucrate în produse chimice.

Progresele realizate în industria amoniacului şi a metanolului şi generalizarea ca materie primă a gazelor naturale şi a produselor petroliere au permis construirea de linii de fabricaţie de mare capacitate, care produc la un preţ de cost scăzut.

În România, industria amoniacului s-a dezvoltat de la început folosind ca materie primă gazele naturale, avînd în vedere resursele bogate existente.

Deşi, comparativ cu alte ţări, această industrie s-a dezvoltat mult mai tîrziu, se remarcă totuşi că prima fabrică de amoniac din Europa bazată pe gaz metan a fost fabrica de amoniac de la Tîrnăveni, de 1 000 t/an, care a intrat în funcţiune în anul 1939 şi a produs pînă în anul 1954.

În continuare, în anul 1942 s-a construit fabrica de 2 500 t/ana moniac de la Combinatul chimic—Făgăraş, care a produs pînă în anii trecuţi, iar în 1952 fabrica de 6 000 t/an amoniac la Combinatul chimic—Victoria, care, prin măriri succesive, a ajuns în prezent la capacitatea de 18 000 t/an.

Despre o adevărată dezvoltare în ţara noastră a industriei amoniacului nu se poate vorbi decît în ultimii 10 ani.

În aceeaşi perioadă se înregistrează o evoluţie în tehnologiile de fabricaţie şi în capacităţile liniilor unitare de producţie.

La instalaţia de amoniac de 45 000 t/an, pusă în funcţiune la Combinatul chimic—Făgăraş în 1960 şi mărită ulterior la 100 000 t/an, tehnologia de fabricaţie se caracterizează prin: conversia metanului cu vapori de apă în cuptor tubular la presiunea atmosferică, eliminarea $CO_2$ cu apă şi a CO cu soluţie cuproamoniacală şi sinteza amoniacului la 325 atm.

La instalaţiile construite în perioada anilor 1961—1965 tehnologiile adoptate reflectă evoluţia rapidă a instalaţiilor de amoniac şi sînt caracterizate prin:

*a.* Conversia metanului cu oxigen la presiunea atmosferică; eliminarea $CO_2$ prin spălare cu apă şi hidroxid de sodiu şi a CO cu azot lichid, precataliză şi sinteza amoniacului la 325 atm. Este cazul fabricii de amoniac de 132 000 t/an, construită în principal din trei linii de fabricaţie, pusă în funcţiune în anul 1963 la Combinatul de îngrăşăminte azotoase Piatra Neamţ.

*b.* Folosirea gazelor reziduale de la fabricarea acetilenei şi conversia lor cu oxigen la presiunea atmosferică; eliminarea $CO_2$ cu monoetanolamină şi a CO cu azot lichid; precataliza şi sinteza la 325 atm. Este cazul fabricii de amoniac de 200 000 t/an, pusă în funcţiune în 1964 la Combinatul chimic—Craiova (construită pe mai multe linii tehnologice).

*c.* Conversia necatalitică a gazului metan cu oxigen la presiunea de 17 atm, eliminarea $CO_2$ cu apă, a CO cu azot lichid, precataliza şi sinteza la 325 atm. Este cazul fabricii de amoniac de 90 000 t/an, pusă în funcţiune în 1965 la Combinatul de îngrăşăminte azotoase—Tg. Mureş (în general, pe două linii de fabricaţie).

*d.* Conversia metanului la 20 atm, cu vapori de apă în cuptor tubular; eliminarea $CO_2$ cu soluţie de carbonat de potasiu, activată cu anhidridă arsenioasă; eliminarea CO cu soluţie cuproamoniacală, sinteza amoniacului la 450 atm. Este cazul celor două linii de amoniac de cîte 100 000 t/an fiecare, puse în funcţiune la Combinatul de îngrăşăminte chimice — Turnu-Măgurele în 1966 şi instalaţia de 100 000 t/an amoniac de la Tg. Mureş, pusă în funcţiune în 1968.

În această perioadă se remarcă: trecerea de la realizarea capacităţilor de 100 000 t/an în mai multe linii de fabricaţie la o singură linie de fabricaţie, ceea ce a dus la o economie importantă de investiţii;

eliminarea instalațiilor costisitoare de rectificare a aerului prin introducerea conversiei metanului cu vapori de apă în cuptoare tubulare la presiune, reducerea volumului de utilaje, scăderea consumului de energie electrică prin realizarea conversiei la presiune, comprimarea gazului de sinteză în compresoare Boxer și o reducere importantă a prețului de cost.

La instalațiile construite după 1965 se menține preocuparea pentru eficiență economică maximă, aceasta realizîndu-se atît pe baza liniilor de mare capacitate (circa 900 t/zi) cît și prin însușirea celor mai moderne tehnologii.

Astfel, la instalațiile de cîte 300 000 t/an amoniac, în prezent în construcție la Combinatul chimic — Craiova și la Combinatul de îngrășăminte chimice—Turnu-Măgurele, tehnologia se caracterizează prin conversia metanului la presiunea de 27 atm, conversia CO în două trepte, pentru a reduce conținutul final de CO pînă la 0,3%, eliminarea $CO_2$ cu soluție de carbonat de potasiu activată cu anhidridă arsenioasă, metanizare, sinteza amoniacului pe două linii la 325 atm și un grad înalt de recuperare a căldurii de reacție.

Pentru instalațiile ce se vor construi în viitor în țara noastră se intenționează introducerea compresoarelor centrifugale de înaltă presiune acționate cu aburul produs prin recuperarea căldurii de reacție din proces, ceea ce va duce la scăderea consumului de energie electrică la valori cuprinse între 20 și 60 kWh/t. Adaptarea acestei tehnologii este funcție de rezultatele ce se vor obține în funcționarea compresoarelor centrifugale la presiuni cît mai ridicate (aproape de 250—300 atm).

Adoptarea cu consecvență a tehnologiilor celor mai moderne în industria de amoniac din România a atras după sine o serie de efecte economice evidente: creșterea productivității muncii, reducerea investiției specifice, respectiv reducerea efortului de investiții, îmbunătățirea consumurilor specifice și, în sfîrșit, reducerea substanțială a prețului de cost, acesta fiind indicatorul economic sintetic cel mai reprezentativ.

În planul de perspectivă al țării noastre se prevede o creștere importantă a producției de îngrășăminte cu azot, fiind prevăzute 1 100 000 t azot în anul 1970.

În ceea ce privește fabricația de metanol, prima instalație din România de 9 000 t/an a intrat în funcțiune în 1959, urmată de a doua de 30 000 t/an în 1963 și de a treia de 50 000 t/an în 1967, toate la Combinatul chimic—Victoria.

Astfel, prima instalație de metanol de 9 000 t/an se caracterizează prin conversia metanului cu oxigen și bioxid de carbon în cuptor circular la 14 atm, spălarea bioxidului de carbon din gazul de sinteză cu carbonat de potasiu și borax, compresia în compresoare verticale, sinteza metanolului la 325 atm și purificarea lui în două coloane.

La instalația de metanol de 30 000 t/an, conversia metanolului se face tot cu oxigen, dar la 21 atm, spălarea bioxidului de carbon se face cu carbonat de potasiu activat cu trioxid de arsen, pentru compresiune se utilizează compresoare Boxer, iar sinteza metanolului are loc la 400 atm.

La ultima instalație de 50 000 t/an s-a trecut la conversia metanolului cu vapori de apă și bioxid de carbon în cuptor tubular, compresiunea gazului de sinteză în compresoare Boxer și sinteza metanolului la 325 atm.

La această instalație, bioxidul de carbon necesar conversiei se obține din gazele arse prin spălare cu soluție de carbonat de sodiu.

Din punct de vedere tehnologic, fabricarea metanolului este foarte apropiată de fabricarea amoniacului, astfel încît tendințele apărute în fabricația amoniacului s-au reflectat și la instalațiile de metanol prin linii din ce în ce mai mari și prin tehnologii moderne, care să permită utilizarea compresoarelor centrifugale și scăderea presiunii la sinteză.

Astfel, în procedeul propus de I.C.I. pentru o instalație de metanol de 100 000 t/an, conversia gazului metan cu abur se face în cuptor tubular, iar după răcirea gazului de sinteză obținut se adaugă cantitatea de $CO_2$ necesar procesului, se comprimă gazul în compresor centrifugal la 50 atm, presiune la care se face sinteza metanolului.

Catalizatorul propus pentru reacție permite sinteza metanolului în prezența bioxidului de carbon.

Comparînd două procedee extreme de fabricare a amoniacului, și anume unul cu consum maxim de gaz metan și minim de energie electrică cu altul cu consum maxim de energie electrică și minim de gaz metan, și ținînd seama de recuperările posibile de abur, transformate în echivalente calorice, se ajunge în final la concluzia că prin adoptarea noilor tehnologii necesarul de energie calorică pentru fabricarea unei tone de amoniac scade pînă la circa, 10 mil. kcal, față de circa 14,5 mil. kcal cît este necesar în procedeele mai vechi, ceea ce, în final, se traduce tot cu o economie de gaz metan, dacă se ține seama că pentru producerea energiei electrice, în centralele termoelectrice se consumă sau s-ar consuma gaze naturale.

Reducerea consumului de energie calorică, necesară fabricării unei tone de amoniac, se datorește recuperărilor avansate de energie pe care le preconizează noile procedee.

Comparînd valorificarea gazului metan prin chimizare cu producerea de îngrășăminte cu cea a producerii de energie electrică se constată că raportul de valorificare este superior în primul caz, și anume de peste 6 ori.

În acest fel se expică de ce folosirea gazelor naturale ca materie primă în fabricația îngrășămintelor cu azot și a metanolului este mai avantajoasă decît utilizarea gazelor drept combustibil.

Aceasta justifică, de asemenea, de ce în țara noastră, ca de altfel și pe plan mondial, se tinde să se utilizeze cît mai puțin gazele naturale pentru combustie în centralele termice.

Pe baza celor arătate, rezultă că folosirea gazelor naturale integral ca materie primă în fabricarea produselor petrochimice, a metanolului și a îngrășămintelor, este calea cea rațională și economică pentru valorificarea superioară a zăcămintelor de gaze naturale din țara noastră, ceea ce corespunde și cu tendința de utilizare a gazelor naturale, pe plan mondial.

Tomescu, P.

# POSIBILITĂȚI DE MĂRIRE A CAPACITĂȚII CUPTOARELOR ELECTRICE DE CARBID DE LA COMBINATUL CHIMIC-TÎRNĂVENI

În această lucrare se examinează toate posibilitățile, inclusiv cele cu caracter teoretic, care pot duce, în final, la ridicarea puterii efective a cuptoarelor electrice de carbid existente în cadrul Combinatului chimic-Tîrnăveni, precum și la ameliorarea randamentului și a consumului specific de energie electrică.

Factorii care prin rolul lor pot influența hotărîtor realizarea dezideratelor menționate, sînt: impedanța legată de reactanță și rezistența ohmică a fiecărui cuptor electric.

1. Reactanța cuptorului este, în general, o caracteristică fixă constructivă și este hotărîtoare asupra funcționării și a rezultatelor lui. Din punct de vedere electric, un cuptor poate fi considerat compus dintr-o rezistență ohmică (suma rezistențelor din bare, armături, electrod, topitură, material de reacție), în serie cu o selfinducție.

Rezistența cuptorului variază cu poziția electrodului, iar selfinducția depinde de construcția cuptorului, de dispoziția și de aranjarea conductorilor.

Practic se poate admite că coeficientul de selfinducție este constant, neglijînd uzura electrozilor, schimbarea de formă a buclei și schimbarea intensității curentului.

În această ipoteză, la fel ca în orice circuit electric, avînd un coeficient de selfinducție $L$ și o rezistență $R$, diferența de potențial $E$ dă naștere unui curent $I$ și unei forțe electromotrice $L \frac{dI}{dt}$ (cădere de tensiune inductivă) legate prin relația:

$$E = R \cdot I + L \frac{dI}{dt} \times = R \cdot I + L \omega I_2 \qquad (1)$$

Din triunghiul $ABC$ (fig. 1) reiese relația prin care se poate exprima puterea:

$$P = E I \cos \varphi \qquad (2)$$

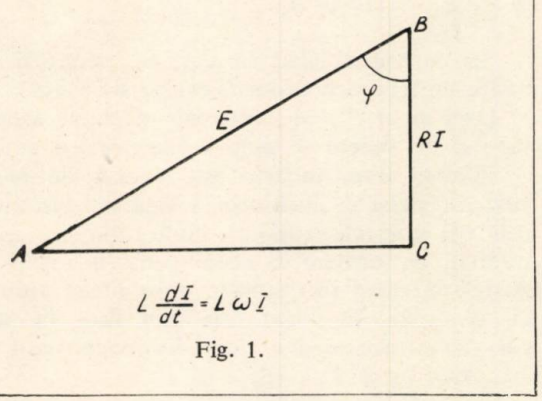



Fig. 1.

relație dată și de cunoașterea termenilor de bază $E$ și $I$. Tot din același triunghi rezultă că:

$$\sin \varphi = \frac{I \cdot \omega \cdot L}{E}, \qquad (3)$$

unde $\omega L$ este reactanța.

$$I = \frac{E \sin \varphi}{\omega L} \qquad (4)$$

$$E = \frac{\omega \cdot L \cdot I}{\sin \varphi} \qquad (5)$$

$$\omega L = \frac{E \cdot \sin \varphi}{I} \qquad (6)$$

și, deci:

$$P = \frac{E^2 \sin \varphi \cos \varphi}{\omega L} = \frac{E^2}{2 \omega L} \qquad (7)$$

$P$ poate atinge valoarea maximă cînd $\cos \varphi = \sin \varphi$ respectiv cînd $\varphi = 45°$ atunci $\cos 45° = 0{,}707$.

Din relațiile menționate se desprind următoarele:

*a.* Puterea este direct proporțională cu pătratul tensiunii și invers proporțională cu reactanța.

*b.* Pentru o tensiune și reactanța date, puterea atinge valoarea maximă cînd $\varphi = 45°$, respectiv $\cos \varphi = 0{,}707$

*c.* Principala caracteristică constructivă a unui cuptor electric cu arc, este reactanța sa $\omega \cdot L$.

În practică, această reactanță se determină măsurînd în plin regim tensiunea la borne (între electrod și vatra cuptorului), intensitatea și puterea absorbită în kW; din care se deduce $\cos \varphi$ știind că $\omega L$ este dată de relația (6)

2. Rezistența ohmică a șarjei este al doilea factor determinant în funcționarea cuptorului cu arc, care este variabilă și este o funcție a poziției electrodului și a calității materiilor prime.

Din figura 2 rezultă că mărind raportul $\frac{E}{I} = R$ se mărește și înălțimea $d$ dintre vatra și vîrful electrodului și invers. *Dacă se dorește să se mențină electrodul la o anumită înălțime, trebuie să se păstreze raportul $E/I$ și, deci, să se mărească $E$ și $I$ în aceeași măsură (poziția electrodului depinde numai de raportul $E/I$).*

În general, raportul $E/I$ nu poate varia decît în limite restrînse. Valoarea optimă a raportului $E/I$, depinde de calitatea materiilor prime, în special a cărbunelui utilizat, și de dimensiunea (secțiunea) electrodului.

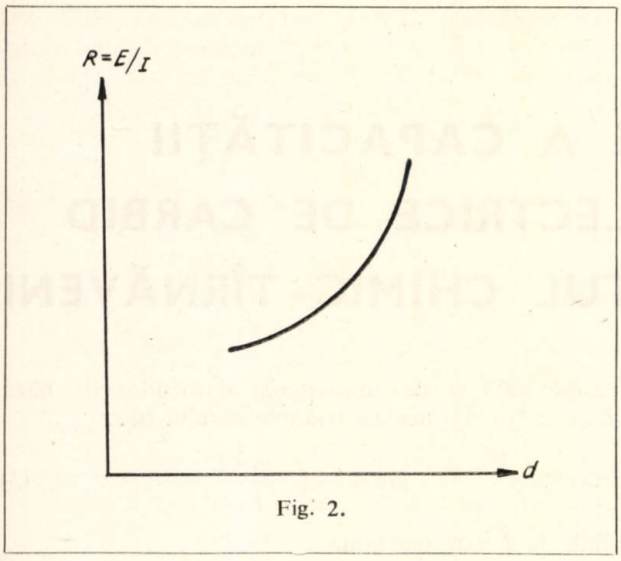


Fig. 2.

Reiese că valoarea optimă a raportului $E/I$ va varia invers cu diametrul sau circumferința electrodului, dacă se menţin calitatea produsului şi a materiilor prime.

Ca urmare a celor arătate, partea cuprinsă între vîrful electrodului şi vatra cuptorului se poate considera ca zonă de încălzire (focar).

Această zonă va fi parcursă de o cantitate de energie electrică constantă atît timp cît volumul focarului rămîne constant (nu se variază înălţimea electrodului *d*).

*Deci, energia specifică, energia pe unitatea de volum trebuie menţinută constantă.*

Din figura 3 reiese:

$$p = H - d$$

în care:

$H$ este adîncimea cuvei cuptorului;

$d$ — distanţa vatră-electrod;

$p$ — înălţimea electrodului introdus în material;

Relaţia $E = RI$ va deveni:

$$E = \rho \cdot d \cdot \Delta;$$

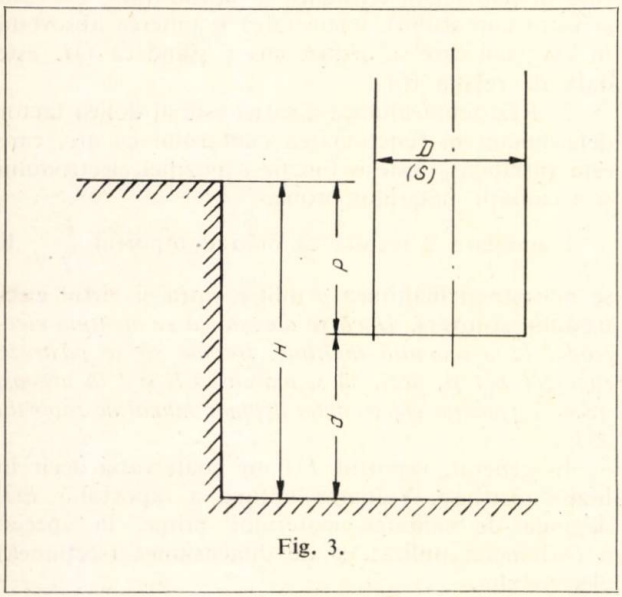


Fig. 3.

deoarece:

$$R = \frac{\rho \cdot d}{s} \quad \text{şi:} \quad I = s \cdot \Delta,$$

unde:

$s$ este suprafaţa electrodului;

$\Delta$ — densitatea specifică, A/cm²;

$\rho$ — rezistivitatea amestecului din cuptor.

Puterea este dată de relaţia:

$$P = \rho \cdot d \cdot \Delta s \cdot \Delta = \rho \cdot s \cdot d \cdot \Delta^2 = \text{constant } d \cdot \Delta^2,$$

întrucît $\rho$ şi $s$ sînt constante.

Rezultă că puterea utilă a unui cuptor electric cu arc este direct proporţională cu pătratul densităţii de curent şi cu distanţa electrod-vatra cuptorului.

Cum $\Delta$ variază între limite restrînse (între 5—6A/cm² $P_a$ este direct proporţional cu $d$ şi, deci, cu cît va fi mai mare distanţa între vîrful electrodului şi vatra cuptorului, cu atît va fi mai mare puterea cuptorului.

Din relaţia $P_a = RI^2$, unde $I$ = constant, rezultă că $P$ este direct proporţional cu $R$.

$R$ fiind raportul dintre $\frac{E}{I}$ va fi cu atît mai mare, cu cît creşte $E$.

Totodată, raportul $\frac{E}{I}$ este legat direct de $d$, de unde reiese că mărind raportul $\left(\frac{E}{I}\right)$ va creşte $d$.

Din cele expuse rezultă că pentru a ridica puterea activă $P_a$ a unui cuptor trebuie să se mărească raportul $R = \frac{E}{I}$, respectiv $d$ (distanţa între vîrful electrodului şi vatra cuptorului), avînd grijă ca „$I$“ să rămînă pe cît posibil constant.

În acest scop se va acţiona asupra următorilor factori:

— se va reduce conductibilitatea electrică a cărbunelui din reţeta şarjei;

— se va reduce granulometria amestecului var-cărbune limita minimă (3—20 mm, 3—25 mm);

— se va căuta să se distribuie şarja în cuptorul electric în aşa fel, încît să permită evitarea crustelor conductoare dintre faze, ceea ce, în final, va duce la ridicarea tensiunii de lucru şi, implicit, la ridicarea puterii efective a cuptorului electric.

După cum s-a preconizat, o dată cu ridicarea tensiunii de lucru a cuptorului, factorul de putere va fi cu atît mai mare, cu cît va fi mai mare raportul $R = \frac{E}{I}$, respectiv $E$.

La cuptoarele electrice care au electrozii în linie, apare un fenomen nedorit, cauzat de aşa-zisul „efect al fazei moarte“, cu consecinţe negative asupra factorului de putere şi asupra funcţionării cuptorului.

Efectul fazei moarte este cauzat de nesimetria braţelor stelei de închidere a legăturii electrice între cele trei faze (electrozi) ale cuptorului şi a reactanţei diferite, ca urmare a necompensării reţelei scurte. Astfel, în cazul funcţionării obişnuite a unui cuptor cu electrozii în linie, cele trei faze la secundarul transformatorului sînt încărcate egal, avînd $I_1 = I_2 = I_3$ şi $E_1 = E_2 = E_3$.

Din cauza nesimetriei menţionate, tensiunile active ale celor trei faze $e$ vor fi diferite, astfel că între vîrfurile celor trei electrozi se vor găsi $e_1 < e_2 < e_3$, cu toate că $\rho$ = constant.

Neegalitatea $e_1 < e_2 < e_3$ atrage după sine neegalitatea rezistenţelor fazelor, rezultînd $R_1 > R_2 > R_3$ şi, deci, modificarea poziţiei electrozilor faţă de vatra cuptorului, în care $d_1 < d_2 < d_3$.

Această situaţie provoacă o serie de neajunsuri funcţionării cuptorului, din care se menţionează:

— amorsarea fazei 1, denumită şi faza leneşă este greoaie faţă de celelalte două faze;

— tendinţa fazei 1 de a se afunda şi de a se ridica faza 3 (zisă violentă);

— funcţionarea lentă şi producţie redusă la faza 1 şi o activitate violentă şi cu un spor de producţie la faza 3;

— dificultăţi în exploatarea fazei 3, din cauza ruperilor mai frecvente de electrozi, aruncărilor de topitură de carbid, pierderi prin evaporarea şi radiaţie, distrugerea armăturilor şi a echipamentului electric etc.

Din punct de vedere teoretic, se pot preconiza următoarele măsuri de remediere, urmînd a se examina şi posibilitatea de aplicare:

1. Mărirea conductibilităţii electrice a amestecului ce formează şarja pentru faza 1 (leneşă), respectiv reducerea rezistenţelor electrice $R_1$, acţionîndu-se asupra raportului var-cărbune prin creşterea cantităţii de cărbune; creşterea granulometriei amestecului var — cărbune introdus, utilizarea unui cărbune cu o rezistenţă ohmică mai mică decît la celelalte două faze.

2. Modificarea rezistenţei electrice a fundului cuptorului între fazele 1 şi 2, respectiv 3, în aşa fel, încît între fazele 1 şi 2, $R$ să se reducă, iar între fazele 2 şi 3 să se ridice rezistenţa $R$.

3. Ridicarea tensiunii $E_1$ faţă de $E_2$ şi $E_3$, păstrîndu-se $I_1 = I_2 = I_3$ = constant, acţionîndu-se asupra sursei de energie.

4. Ridicarea electrodului 1 (creşterea lui $d_1$ şi, deci, reducerea lui $I_1$ faţă de $I_2 = I_3$.

Din cele menţionate în prima parte, rezultă că sînt suficiente rezerve teoretice, pentru a se realiza cele propuse, urmînd ca în continuare să se precizeze, de la caz la caz, măsura adecvată, care poate fi aplicată.

În sensul celor arătate şi pentru clarificarea problemelor legate de cuptorul 1 şi 2, se fac următoarele precizări:

1. Atît cuptorul 1, cît şi cuptorul 2 au electrozii aşezaţi în linie şi au acelaşi diametru, $\varnothing_{e1} = 1\,000$ mm.

2. Ambele cuptoare au aceleaşi dimensiuni:

$L = 7\,400$ mm;
$b = 3\,200$ mm;
$H = 1\,700$ mm;
$C = 2\,300$ mm, (distanţa între electrozi).

3. Cuptorul 1 a fost alimentat de un transformator avînd caracteristicile:

$I_{primar} = 1\,313$ A;
$I_{sec.} = 45$ A;
$E_{sec.} = 158$ V;
$N_{ap} = 12\,500$ kVA.

În cursul anului 1967, cuptorul a funcţionat cu tensiunea maximă de 158 V, iar pentru a se putea echilibra într-o oarecare măsură funcţionarea fazei moarte, aceasta a fost încărcată mai puţin decît celelalte două, urmărirea făcîndu-se la prima:

$$I_1 = I_2 = 1\,313 \text{ A şi } I_3 = 1\,150 \text{ A},$$

iar:

$$I_{med.\ primar} = 1\,258 \text{ A},$$

la secundar se obţine:

$$I_1 = I_2 = 45\,000 \text{ A},$$

iar:

$$I_3 = 45\,000 \times \frac{1\,150}{1\,313} = 40\,000 \text{ A}$$

$$I_{med.\ sec} = 45\,000 \cdot \frac{1\,258}{1\,313} = 43\,200 \text{ A}.$$

Densitatea de curent $\Delta_{med} = 43\,200 : 7\,850 = 5\,50$ A cm$^2$ electrod

$$N_{act} = \sqrt{3} \times 43\,200 \times 158 \times 0{,}85 = 10\,000 \text{ kW}$$

Rezistenţă medie din cuptor $R_{med} = \frac{158}{43\,200} =$

$= 0{,}0036752\ \Omega$.

4. Cuptorul 2, care are aceleaşi caracteristici ca şi cuptorul 1, a fost alimentat de un transformator avînd următoarele caracteristici:

$I_{primar} = 1\,200$ A;
$I_{sec} = 40\,000$ A;
$E_{sec} = 165$ V;
$N_{ap} = \sqrt{3} \times 5\,500 \times 1\,200 = 11\,400$ kVA.

Din datele de exploatare ale cuptorului 2, a rezultat:

$I_{pr.med.} = 1\,165$ A, unde $I_1 = 1\,200$, $I_2 = 1\,200$, $I_3 = 1\,100$ $A$,

iar:

$$I_{sec.med.} = 40\,000 \times \frac{1\,165}{1\,200} = 38\,850 \text{ A},$$

respectiv:

$I_1 = I_2 = 40\,000$ A, iar: $I_3 = 36\,550$ A.

$$N_{2\,act.} = \sqrt{3} \times 38\,850 \times 165 \times 0{,}86 = 9\,550 \text{ kW}$$

$R_{2\,med.} = \frac{165}{38\,850} = 0{,}00425\ \Omega$, iar densitatea de curent:

$$\Delta_2 = \frac{38\,850}{7\,850} = 4{,}95 \text{ A/cm}^2 \text{ electrod}.$$

5. Comparînd rezistenţele medii şi densităţile specifice între ele se constată:

$R_{1\,med.} < R_{2\,med.}$ în raportul $\frac{R_2}{R_1} = \frac{0{,}00425}{0{,}00367} = 1{,}16$

$\Delta_{1\,med.} > \Delta_{2\,med.}$ ca $\frac{\Delta_1}{\Delta_2} = \frac{5{,}51}{4{,}95} = 1{,}11.$

De aici rezultă că la cuptorul 2, care are $R_2 > R_1$, poziţia electrozilor faţă de vatră este mai sus, respec-

tiv distanța dintre vîrful electrozilor și vatra cuptorului, ($d$ util), este mai mare decît la cuptorul 1 cu 1,16.

Noua poziție a electrozilor $d_2$ de la cuptorul 2, s-a dovedit pe parcursul funcționării cuptorului, corespunzătoare, și a dus la indici de consum ameliorați față de cuptorul 1.

Aceste constatări impun următoarele concluzii:

— Menținerea mai departe a rezistenței $R_2 = 0{,}00425\ \Omega$ respectiv păstrarea în continuare a poziției electrozilor față de vatra $d_2$, la cuptorul 2, însă aplicîndu-se aceeași sarcină $I = 43\,200$ A pe electrod, ca și la cuptorul 1.

— Aducerea în aceleași condiții de lucru și a cuptorului 1, respectiv aplicarea aceleiași rezistențe $R_1 = R_2 = 0{,}00425\ \Omega$ prin plasarea electrozilor în poziții identice cu cei de la cuptorul 2, care implică creșterea tensiunii de lucru a cuptorului corespunzător cu raportul $\frac{R_1}{R_2} = 1{,}16$.

6. În cazul cuptorului 1 creșterea rezistenței $R_1$ de la 0,00367 Ω, la valoarea lui $R_2 = 0{,}00425\ \Omega$, cît este la cuptorul 2, păstrîndu-se $\Delta = 5{,}5$ A/cm² respectiv $I_{med.} = 43\,200$ A, se obține prin ridicarea poziției de lucru a electrozilor cu raportul $\frac{R_1}{R_2} = 1{,}16$.

Creșterea lui $R_1$ atrage și creșterea $E_1$ care va deveni:

$E_1 = 158 \times 1{,}16 = 183$ V; aceasta se verifică cu

$$E_1 = \frac{43\,200}{38\,850} \times 165 = 183 \text{ V}$$

și se poate interpreta astfel:

Dacă cuptorul nr. 2 a funcționat în condiții bune, aplicîndu-i o tensiune de 165 V și o încărcare medie de 38 850 A, cuptorul nr. 1 va funcționa tot așa de bine la un curent $I_1 = 43\,200$ A, dar la o tensiune $E_1 = 183$ V.

În aceste condiții și cu noii parametri stabiliți, după cum s-a arătat, puterea cuptorului nr. 1 va deveni:

$$N_{ap} = \sqrt{3} \times 43\,200 \times 183 = 13\,700 \text{ kVA}$$

$$N_{act.} = N_{ap} \times 0{,}87 = 13\,700 \times 0{,}87 = 12\,000 \text{ kW}.$$

7. În ceea ce privește cuptorul 2, unde este deja aplicată $R_2 = 0{,}00425\ \Omega$, pentru a o păstra, deci, pentru a păstra înălțimea $d$ actuală la electrozi, trebuie să se acționeze asupra ambilor factori care hotărăsc menținerea lui $R$ constant, respectiv se vor mări corespunzător și proporțional $I$ și $E$.

Cu alte cuvinte, dacă se va aplica electrozilor aceeași densitate de curent ca și la cuptorul 1, unde $\Delta_{1 \cdot med.} = 5{,}51$ A/cm², față de $\Delta_{2 \cdot med.} = 4{,}95$ A/cm², avînd o creștere de:

$$\frac{\Delta_1}{\Delta_2} = \frac{5{,}51}{4{,}95} = 1{,}11.$$

Prin aceasta $I_{2 \cdot med}$ va deveni $= 38\,850 \times 1{,}11 = 43\,200$ A.

Deoarece $R_2$ este egal cu 0,00425 Ω, tensiunea $E_{2\,sec}$ va deveni:

$E_2 = 0{,}00425 \times 43\,200 = 183$ V, ceea ce verifică relația $165 \text{ V} \times 1{,}11 = 183$ V.

Deci, pentru ambele cuptoare se va putea utiliza același tip de transformatoare, avînd aceleași caracteristici care la partea secundară vor fi:

$I_s = 45{,}0$ kA;

$E_s = 185\ (190)$ V;

$N_{ap} = \sqrt{3} \times 43\,200 \times 183 = 13\,700$ kVA $\simeq$

$\simeq 14\,000$ kVA,

iar:

$N_{act} = \sqrt{3} \times 43\,200 \times 183 \times 0{,}87 \cong 12\,000$ kW.

8. Prin ridicarea tensiunii de lucru la cuptoarele 1 și 2 se va putea asigura o creștere de putere a cuptoarelor de carbid astfel:

La cuptorul 1 de la circa 10 000 la 12 000 kW cu o creștere de circa 2 000 kW.

La cuptorul 2 de la circa 9 550 la 12 000 kW, cu o creștere de circa 2 450 kW, în total 4 450 kW.

Această creștere de putere este realizabilă fără nici o altă modificare constructivă a cuptoarelor 1 și 2. Înlocuirea transformatoarelor actuale, cu altele avînd caracteristicile precizate, va rezolva ceea ce s-a urmărit, deoarece se păstrează constante:

— Intensitatea maximă la secundar, egală la ambele transformatoare cu $I = 45$ kA, ca și la actualul cuptor 1.

— Densitatea specifică maximă $\Delta_{max} = \frac{45\,000}{7\,850} = 5{,}75$ A/cm² electrod.

— Prin menținerea lui $I$ la valoarea arătată, nu sînt necesare modificări la rețeaua scurtă sau la instalații anexe și armăturile electrozilor.

— Prin faptul că cuptorul 2 a funcționat cu $R_2 = 0{,}00425\ \Omega$ s-a stabilit definitiv adîncimea de lucru a electrozilor, dovedindu-se corespunzătoare, prin rezultatele bune obținute de cuptor, ceea ce confirmă că actuala adîncime a cuvei, cît și distanța între electrozi corespund la rezistența $R = 0{,}00425\ \Omega$ și, deci, la noua tensiune care se va aplica electrozilor, fără să fie necesară modificarea distanței între electrozi, înălțarea cuvei sau alte modificări la suprastructura sau armătura portelectrozilor etc.

Din datele din literatura de specialitate și conform metodelor de calcul se menționează că cuptoarele 1 și 2 care sînt alimentate de transformatoare de $I = 45$ kA, trebuie să realizeze o putere $N = 12\,000$ kW la o tensiune de circa 175 V, ceea ce întărește și mai mult justețea propunerii menționate.

În ceea ce privește cuptorul nr. 3 dintr-o sumară examinare a datelor de exploatare și a dimensiunilor, se pare că acesta nu se încadrează în caracteristicile grupei din care face parte.

Astfel comparînd datele inițiale ale cuptorului cu cele preconizate în literatură, reies unele nepotriviri. Dacă se pornește de la încărcarea specifică $\psi$, exprimată în kW/cm² de electrod, la cuptorul 3, $\psi = \frac{11\,000}{3 \times 7\,850} = 0{,}431$ kW/cm².

Legat de această caracteristică, ar urma ca cuptorul să aibă următoarele caracteristici și dimensiuni:

— $I = 43\,250$ A;

— $E = 174.$ V;

— $D_{elect} = 1\,040$ mm

— $D_{cerc\ electrozi} = 2\,810$ mm;

— $D_{cuvei\ cuptor} = 6\,510$ mm.

Nepotriviri mai accentuate apar la tensiune, care la instalația existentă este de 158 V față de 174 V rezultat, după cum s-a arătat și la diametrul cercului electrozilor care este de 2 500 mm față de 2 810 mm.

Pentru remediere se propun:

1. Modificarea cercului electrozilor, pentru a se ajunge la $D_{ce} = 280$ cm și, deci, a instalației mecanice.
2. Modificarea adîncimii utile a cuptorului pentru a se ajunge la H = 2 500 . . . 2 800 mm.
3. Ridicarea tensiunii de lucru a cuptorului la cea de 180 V prin mijloace ce se vor indica la sfîrșitul lucrării.
4. Aplicarea unor măsuri speciale la aranjarea și distribuirea șarjei în jurul electrozilor și între ei, precum și stabilirea corespunzătoare a granulometriei șarjei. Efectul remedierii propuse ar fi creșterea puterii efective a cuptorului, ca urmare a ridicării tensiunii la secundarul transformatorului, de la 158 la 180 V, rezultînd:

$P_3 = 183 \times 45\,000\ \sqrt{3}.0{,}92 = 13\,100$ kW

față de $P_3$ actual = 11 000 kW

rezultă o creștere de = 2 100 kW

ducînd la un spor de producție de $\frac{2\,100}{3\,000} =$

= 0,700 t/h carbid

0,700 × 7 200 ore/an ≅ 5 000 t/an

Situația cuptorului nr. 4, este diferită de a celorlalte; astfel s-a observat pe o durată de circa trei ani că nu a fost posibilă ridicarea tensiunii de lucru peste cea stabilită experimental, respectiv circa 247/250 V la faza moartă și circa 220 (217) V pentru fazele 2 și 3.

Transformatorul poate lucra la primar cu tensiunea de 127 kV, rezultînd la secundar o tensiune de 287 V.

Intensitățile medii realizate la secundarul transformatorului au fost: la faza moartă circa 85, kA, iar la fazele 2 și 3 — circa 95 kA. Rezultînd $\Delta_1 = \frac{85\,000}{18\,200} =$

$= 4{,}7$ A/cm², iar $\Delta_2 = \Delta_3 = \frac{95\,000}{18\,200} = 5{,}2$ A/cm²

($s$ — suprafață electrod = 18 200 cm²).

Se observă că „Δ" variază pe faze, între 4,7 și 5,2 A/cm², fără însă să se atingă încărcarea de 5,7 A/cm², (cazul cuptoarelor 1—3) sau Δ = 6 A/cm² ca la cuptoarele mari din străinătate.

Cu parametrii menționați, puterea cuptorului a variat între 28,5 și 30,0 MW.

Pentru a se putea obține ridicarea puterii acestui cuptor, se preconizează două variante:

Creșterea densității de curent Δ la circa 6 A/cm², și reducerea corespunzătoare a secțiunii electrozilor, și altă variantă cu păstrarea secțiunii actuale a electrozilor.

În primul caz se propune ridicarea intensității specifice pînă la limita maximă admisă și aplicată la alte cuptoare similare, unde Δ = 6 A/cm², cu condiția ca rezistivitatea amestecului (șarjă) să rămînă cea actuală.

Aplicarea acestei măsuri atrage după sine o reducere corespunzătoare a secțiunii electrozilor, legată de $I_{max} = 95\,000$ A, furnizat de transformator.

$S_2 = \frac{95\,000}{6} = 15\,800$ cm², în acest caz electrodul va avea dimensiunea: 2800 × 565 mm.

Electrozii avînd o secțiune mai mică decît cei actuali, vor tinde să se cufunde (să se așeze pe limitatori) pe măsura ridicării intensității la $I_{max}$=95 kA. Din relațiile:

$$a)\ R_1 = \rho \frac{d}{S_1};\quad b)\ R_2 = \rho \frac{d}{S_2};\quad c)\ \frac{R_1}{R_2} = \frac{S_2}{S_1};$$

unde $\rho = constant$, $d = constant$, iar $S_1 > S_2$ rezultă că $R_1 < R_2$

$E_2$ va fi mai mare față de $E_1$, în raport direct cu

$$\frac{\Delta_2}{\Delta_1} = \frac{6}{5{,}1} = 1{,}17,$$

sau pentru faza moartă: 293 V, și pentru fazele 2 și 3, 2 63 V.

Această măsură se va putea asigura prin menținerea actualului transformator de 40,0 MVA și achiziționarea unui autotransformator de 40 MVA cu reglare automată sub sarcină, montat înaintea transformatorului principal, pentru ai asigura în primar, tensiunea de 127 kV.

În modul preconizat, se va putea asigura o creștere de putere egală cu:

$$N_{4\ max} = I_{med} \cdot E_{med} \cdot \sqrt{3} \times \cos\varphi =$$

$$= 91\,700 \cdot 250 \cdot 1{,}73 \cdot 0{,}9 = 35{,}5 \text{ MW}.$$

La cuptorul 4 puterea actuală este de circa 30,5 kW. Rezultă o creștere de putere de: 35,5—30,5 = = 5,00 MW, de la care se poate obține un spor de producție de:

5 000 : 2 900 = 1,67 t/h carbid.

Fond de timp = 5 200 h/an

5 200 × 1,67 ≅ 8 700 t/an carbid.

*Varianta II.* În această variantă se propune:

*a.* Ridicarea intensității specifice de la circa 5,0 A/cm² la 6,0 A/cm².

*b.* Menținerea secțiunii electrozilor la $S =$ = 18 200 cm².

*c.* Cu acest mijloc se va mări intensitatea pe electrod $I$ de la circa 90 (—95) kA la I = 18 200 × × 6,0 = 109 200 kA.

Această condiție atrage și înlocuirea transformatorului actual de 40 MVA și 90 (95) kA cu un transformator cu caracteristici corespunzătoare.

În ceea ce privește tensiunea, se preconizează următoarele:

Dacă se păstrează în continuare actuala rezistivitate a cărbunilor, tensiunea se poate stabili prin comparare cu situaţia actuală cînd:

$$I_{med} = 91{,}5 \text{ kA}; \quad E_m = 225 \text{ V}, \quad N_n = 30{,}5 \text{ MW}$$

Rezultă: $E_m = \frac{109{,}0 \times 225}{91{,}5} = 270$ V.

Tensiunea pe faze va putea fi:

— la faza moartă $270 + 23 = 293$ V;

— la fazele 2 şi $3 = 270 - 7 = 263$ V.

Deci, tensiunea la secundarul transformatorului va fi de circa 300 V.

În această situaţie puterea cuptorului va deveni:

$$N'_m = 270 \times 109 \times 1{,}73 \times 0{,}9 = 45{,}5 \text{ MW}.$$

Cu alte cuvinte, prin înlocuirea actualului transformator de 40 MVA cu un alt transformator, avînd caracteristicile:

$$I = 110 \text{ kA}; \quad E_{sec} = 300 \text{ V}; \quad N = 60 \text{ MVA}$$

se va putea asigura un plus de putere de:

$$45{,}5 - 30{,}5 = 15 \text{ MW}.$$

Cu acest spor de putere se va produce în plus circa $\frac{15\,000}{2\,900} \times 5\,200$ (ore) $\cong 26\,500$ t/an carbid în funcţionare-tampon.

Dintr-o primă examinare ar reieşi că înlocuind actualul transformator cu un altul, avînd caracteristicile rezultate din calcule, nu atrage modificări constructive la cuptor şi instalaţiile-anexă.

Păstrîndu-se $\rho$ şi S constante prin creşterea lui $\Delta$ de la circa 5,0 la 6,0 A/cm², tensiunile de lucru se ridică proporţional cu intensităţile.

Privitor la reţeaua scurtă, din cele arătate rezultă că soluţia adoptată pentru cuptorul 5 şi care nu diferă de actuala reţea scurtă de la cuptorul 4, se va putea menţine şi în cazul de faţă deoarece intensităţile maximale sînt apropiate:

$$I_5 = 105 \text{ kA faţă de } I_{propus} = 109 \text{ kA}.$$

Aceasta înseamnă că reţeaua scurtă şi toate elementele-anexă, inclusiv portelectrozii şi restul armăturilor, se vor păstra ca şi în situaţia actuală.

Din literatura de specialitate, cît şi din datele obţinute cu ocazia schimburilor de experienţă rezultă că în prezent sînt cuptoare electrice cu aceleaşi dimensiuni ca şi cuptorul 4, alimentate cu transformatoare de 60 000 MVA sau cu $3 \times 17{,}5 = 52{,}5$ MVA.

Din cele menţionate rezultă că înlocuirea transformatorului n necesită nici o modificare la cuptorul 4.

**Concluzii**

Pe baza celor arătate se propune înlocuirea actualelor transformatoare de la cuptoarele electrice de carbid 1 şi 2 cu alte două transformatoare cu caracteristicile indicate, respectiv:

$$E_{sec \cdot max \cdot} = 185 \text{ (190) V};$$

$$I_{sec \cdot max \cdot} = 45 \text{ kA}.$$

Pentru cuptorul 1 şi 2 nu sînt necesare alte lucrări de modificare, privind cuva cuptorului, armăturile metalice şi instalaţiile-anexă.

Este posibil că o dată cu înlocuirea transformatoarelor să se rezolve şi reglarea lor sub sarcină.

2. În ceea ce priveşte cuptorul 3, se propune înlocuirea transformatorului actual cu unul identic cu cele propuse la cuptoarele 1 şi 2.

Restul modificărilor preconizate pot fi realizate în cadrul reparaţiilor capitale.

3. La cuptorul 4, se menţionează că poate fi aplicată cu acelaşi succes oricare din cele două variante.

Avînd în vedere posibilităţile de aplicare şi de realizare mai rapidă, cu utilaje din ţară, apare mai raţional să se aplice varianta I, unde s-au preconizat:

— Autotransformator cu reglare automată sub sarcină montat în amontele primarului transformatorului de 110 kV, pentru a se asigura tensiuni de lucru la cuptor de 275—280 V.

— Reducerea secţiunii electrozilor pentru a se realiza o densitate specifică mai mare de 5,2 A/cm² cît este în prezent la cuptorul 4 şi care să tindă către $\Delta = 6{,}00$ A/cm².

4. Prin aplicarea propunerilor de la varianta I se creează pe întreg sectorul carbid de la Combinatul chimic-Tîrnăveni un plus de putere de:

| | |
|---|---|
| de la cuptorul 1—3 = | 6 550 kW |
| de la cuptorul 4 = | 5 000 kW |
| Total: = | 11 550 kW |

cu care se va putea realiza un spor de producţie anual de carbid:

| | |
|---|---|
| de la cuptorul 1—3 = | 15 700 t |
| de la cuptorul 4 = | 8 700 t |
| Total: = | 24 400 t |

5. Costul instalării unui cuptor nou, cu o putere de circa 12 000 kW, pentru a se asigura un plus de capacitate de circa 24 200 t/an carbid revine întreit cît al modificărilor propuse.

6. În cazul variantei II, plusul de putere va creşte:

— la cuptorul 1 şi 3 cu 6 550 kW (ca în varianta I);

— la cuptorul 4 cu 15 000 kW

Total: 21 550 kW

Se poate produce o cantitate de carbid în plus de:

— la cuptorul 1 şi 3 15 700 t (ca în varianta I);

— la cuptorul 4 26 500 t

Total: 42 200 t

Urmează ca pe baza datelor prezentate, să se aprecieze soluţia cea mai convenabilă în condiţiile specifice, pentru a fi experimentată şi aplicată.

**Bibliografie**


1. Babat, G. I. Cuptoare electrice industriale, II traducere l. rusă I.D.T 389.
2. Zuliani, G. Téchniques de construction des usines á carbure de calcium, ferro — alliages et chlore, Paris, 1957.
3. Cuzneţov, L. A. Fabricarea carburii de calciu, traducere din l. rusă IDT-304 M.
4. *** Journal du Four éléctrique, colecţia 1962—1968.

C. Firoiu și O. Ionescu

# CONTRIBUȚIE PRIVIND DEPUNEREA GALVANICĂ A FIERULUI LUCIOS*

Tendința tot mai accentuată a aplicării în practică a aliajelor anticorosive ale fierului, obținute pe cale electrochimică, a determinat o cercetare mai sistematică a depunerii acestuia. Experiențele sînt îndreptate, în special, în găsirea acelor condiții de lucru care să ducă la obținerea de depozite lucioase și cît mai puțin tensionate. Apariția tensiunilor interne în timpul electrolizei și creșterea lor pe măsura îngroșării straturilor reprezintă dificultatea cea mai mare în obținerea depunerilor relativ groase, nefisurate și lucioase în același timp. Problema tensiunilor interne are un rol și mai important la obținerea aliajelor Fe—Cr și Fe—Cr—Ni, deoarece la tensionarea depunerilor contribuie în foarte mare măsură și cromul. Din această cauză, aliajele ternare avînd compoziția oțelurilor inoxidabile se obțin nefisurate numai pentru grosimi mici de 4—6 $\mu$, care în multe cazuri nu satisfac nevoile practicii.

În prezenta lucrare s-a urmărit obținerea de depuneri lucioase de fier, compacte și aderente la densități mari de curent.

## Partea experimentală

Experiențele au fost efectuate în electroliți pe bază de sulfat de fier (tabela 1). S-a lucrat cu două grupe de electroliți.

**Tabela 1**

COMPOZIȚIA ELECTROLIȚILOR CERCETAȚI

| Denumirea componenților | Concentrația componenților, g/l, în electroliții: | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $A_1$ | $A_2$ | $A_3$ | $B_1$ | $B_2$ | $B_3$ |
| Sulfat feros | 25 | 50 | 100 | 55 | 50 | 100 |
| Acid boric | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| Acid oxalic | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| Glicocol | 2,5 | 5,0 | 10 | 2,5 | 5,0 | 10 |
| Fluorură de sodiu | 7 | 7 | 7 | — | — | — |
| Uree | — | — | — | 120 | 120 | 120 |

Electroliții din prima grupă, $A_1$, $A_2$, și $A_3$, se deosebesc de electroliții din grupa a doua ($B_1$, $B_2$, $B_3$) prin aceea că au un adaos de fluorură de sodiu în loc de uree. La alegerea concentrației în sulfat feros s-a avut în vedere intervalul de concentrații folosit în electroliții pentru obținerea oțelurilor inoxidabile Fe—Cr—Ni.

S-a cercetat influența densității de curent, a temperaturii, a *p*H-ului și a agitării soluției asupra randamentului de curent și calității depunerilor.

Pe baza unor încercări preliminare s-a constatat că agitarea electrolitului contribuie mult la îmbunătățirea calității depunerilor, dar, în același timp, provoacă o scădere a randamentului de curent. Avînd în vedere însă că agitarea permite și intensificarea procesului de electroliză, toate experiențele au fost efectuate în prezența agitării. Rezultatele cele mai bune s-au obținut la agitarea probelor prin scuturare. Fiecare electrolit a fost studiat la trei temperaturi (25; 35; 45°C), la trei *p*H-uri (1,7; 2; 2,3) și la 5—6 densități de curent. Pentru aducerea soluțiilor la *p*H-ul dorit s-a folosit acid sulfuric sau carbonat de amoniu.

În calitate de catozi s-au folosit plăcuțe din cupru cu suprafața de lucru de 1 cm², lustruite la perie, iar ca anozi — plăcuțe din oțel obișnuit, de aceeași mărime. Pentru compararea rezultatelor prin celula de electroliză s-a trecut aproximativ aceeași cantitate de electricitate (circa 0,017 Ah/cm²).

Rezultatele experimentale obținute în grupa de electroliți $A_1$, $A_2$, $A_3$, în prezența agitării probelor, sînt prezentate în diagramele din figura 1.

În intervalul de densități de curent studiat, se constată o creștere a randamentului de curent cu densitatea de curent. Acest lucru se explică prin creșterea polarizației hidrogenului într-o măsură mai mare decît polarizația fierului, funcție de densitatea de curent.

O influență remarcabilă asupra randamentului de curent și calității depunerilor o manifestă *p*H-ul soluțiilor. Randamentul de curent crește sensibil cu *p*H-ul electrolitului, ca urmare a deplasării potențialului de echilibru al hidrogenului spre valori mai electronegative.

Cu creșterea temperaturii, în intervalul 25—45°C, se înregistrează o oarecare scădere a randamentului de curent, în schimb la temperaturi ridicate pot fi aplicate densități mai mari de curent.

În toate cazurile s-au obținut depozite foarte aspectuoase, compacte și aderente, cu un luciu ceva mai avansat în domeniul densităților medii de curent. La densități mari de curent începe să se manifeste depunerea preferențială a metalului pe colțuri și muchii, iar la densități mici de curent depunerile sînt semilucioase.

* Lucrare prezentată la Sesiunea de comunicări a Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu Dej" — București, noiembrie 1968.

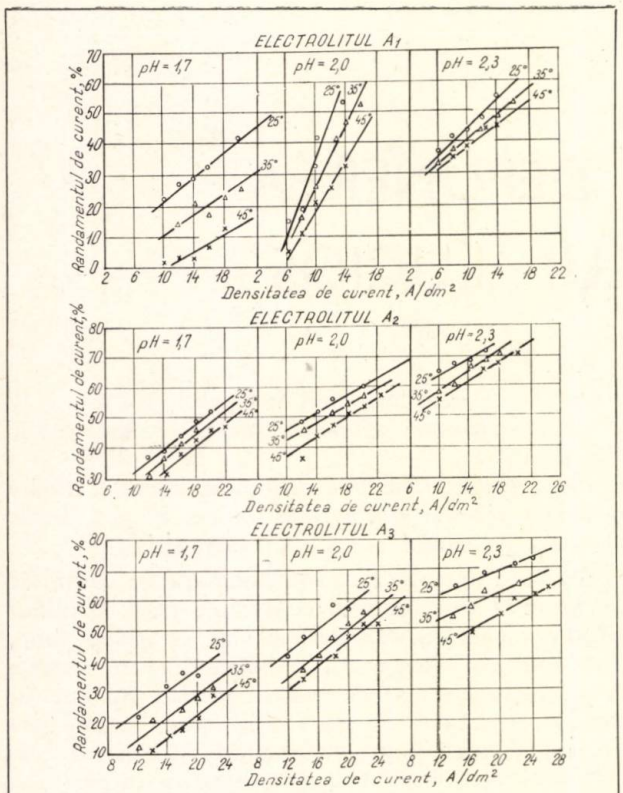



Fig. 1. Influenţa densităţii de curent, a temperaturii şi a *pH*-ului asupra randamentului de curent la depunerea fierului din electroliţii $A_1$, $A_2$, $A_3$.

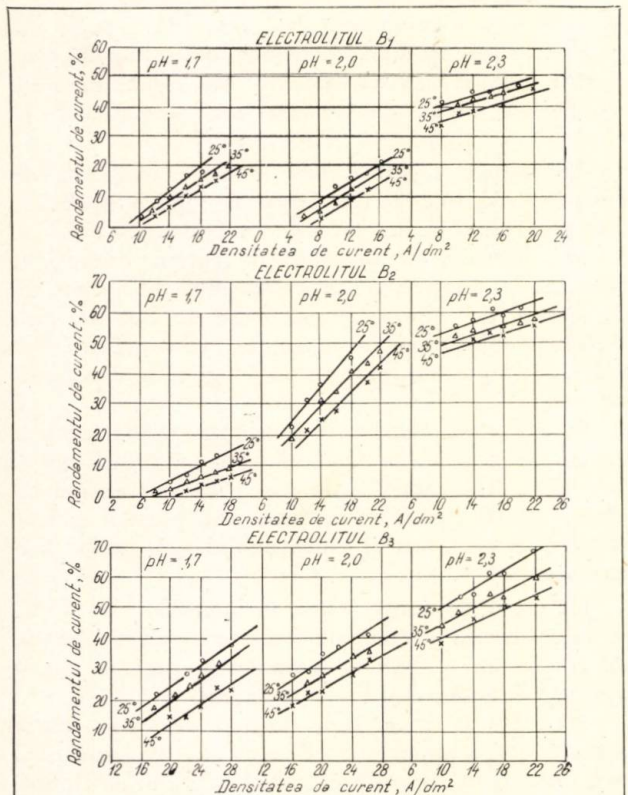



Fig. 2. Influenţa densităţii de curent, a temperaturii şi a *pH*-ului asupra randamentului de curent la depunerea fierului din electroliţii $B_1$, $B_2$, $B_3$.

La trecerea unei cantităţi de electricitate mai mare de 0,017 Ah/cm², deci la grosimi mai mari de 5—6 μ, depunerile încep să se fisureze pe marginile probelor, datorită tensiunilor interne. Aceste fisuri se văd numai la microscop.

În diagramele din figura 2 sînt prezentate rezultatele obţinute în electroliţii $B_1$, $B_2$ şi $B_3$.

Densitatea de curent, *p*H-ul şi temperatura manifestă aceeaşi influenţă asupra randamentului de curent ca şi la electroliţii $A_1$, $A_2$ şi $A_3$. Totuşi, în ceea ce priveşte influenţa unor parametri există şi unele deosebiri.

Astfel, randamentele de curent în aceşti electroliţi la *p*H egal cu 1,7 şi 2,0 sînt cu mult mai mici decît în electroliţii $A_1$, $A_2$, $A_3$. La $pH = 2,3$ randamentele sînt aproximativ de aceeaşi mărime în ambele grupe de electroliţi. O altă deosebire constă în aceea că randamentele de curent variază în limite mai înguste pentru acelaşi interval al densităţilor de curent. Acest fapt ar prezenta importanţă în cazul obţinerii aliajelor de fier, deoarece compoziţia acestora s-ar modifica într-o măsură mai mică, funcţie de densitatea de curent. Structura straturilor este ceva mai fină, datorită polarizaţiei mai ridicate de descărcare a ionilor de fier (fig. 3).

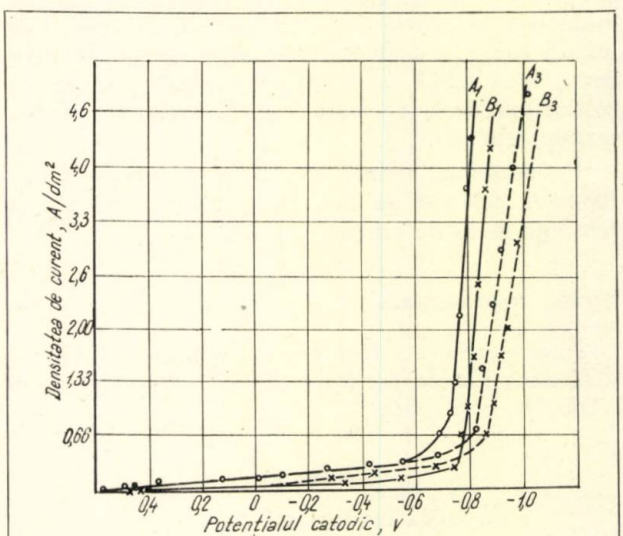



Fig. 3. Curbele de polarizaţie catodică la depunerea fierului din electroliţii $A_1$, $A_3$ *şi* $B_1$, $B_3$ *la* $pH = 2,3$.

Depunerile de fier obţinute din aceşti electroliţi au practic acelaşi luciu şi aceeaşi aderenţă ca şi cele obţinute din cealaltă grupă de electroliţi.

Experienţele preliminare de obţinere a aliajelor Fe—Cr—Ni din electroliţi cu aceleaşi adaosuri folosite în prezenta lucrare au dat rezultate satisfăcătoare.

## Concluzii

1. Randamentul de curent, funcţie de condiţiile de lucru, variază în limite foarte largi, de la cîteva procente la $pH = 1,7$ şi temperatura de 45°C, pînă la 72% la $pH = 2,3$ şi temperatura de 25°C.

2. La $pH = 2,3$, randamentele de curent au valori apropiate în toţi electroliţii studiaţi, spre deosebire

de celelalte *p*H-uri la care se constată valori mult mai mici la electroliţii $B_1$, $B_2$, $B_3$, faţă de electroliţii $A_1$, $A_2$, $A_3$.

3. În electroliţii $B_1$, $B_2$, $B_3$, randamentul de curent funcţie de densitatea de curent variază în limite mai înguste decît la electroliţii $A_1$, $A_2$, $A_3$, ceea ce îi recomandă la prepararea electroliţilor pentru obţinerea aliajelor de fier.

4. Depuneri lucioase, lipsite de pete, se obţin numai în prezenţa agitării probelor prin scuturarea acestora cu o anumită frecvenţă.

5. Depunerile obţinute în intervalul de *p*H = = 1,7—2,3 se deosebesc puţin între ele în privinţa luciului.

6. În electroliţii $B_1$, $B_2$, $B_3$, depunerile de fier sînt ceva mai fine decît depunerile obţinute din electroliţii $A_1$, $A_2$, $A_3$ datorită polarizaţiei mai ridicate.

7. Încercările de obţinere a aliajelor Fe—Cr—Ni din electroliţi cu aceeaşi compoziţie au dat rezultate satisfăcătoare.

**Bibliografie**

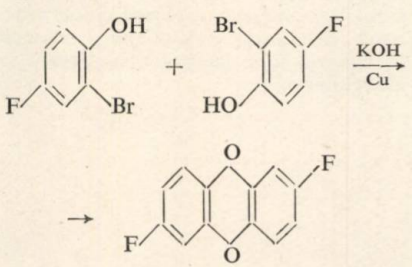

1. Petrov, Iu. N. Dokl. Akad. Nauk Tadjik. S.S.R., **1**, nr. 2, 1958, p. 17—22.
2. *** Pat. 1237803 Franţa, iun. 1960.
3. Willi, M. În: Werkstoffe u. Korrosion, **11**, 1960, p. 420—425.
4. Kudriavţev, N. T. şi Smirnova, T. G. În: Him. i. Him. Tehnol. **6**, nr. 6, 1961, p. 997—1 001.
5. Connor, H. J. şi Vernon, A. L. În: Plating, **48**, 1961, p. 388—389.
6. Rotinian, A. L. şi Sisceva, V. V. În: Him. i. Him. Tehnol. **5**, 1962, p. 782—787.
7. Perindov, F. M. şi Kadaner, L. I. În: J. Prikl. Him., **35**, nr. 26, 1962, p. 24—28.
8. Schultze, W. A. În: Techn. Metalen, **6**, nr. 4, 1962, p. 122—131.
9. Alfred, T. C. În: Plating, **48**, 1962, p. 878—880.
10. Kudriavţev, N. T. şi Smirnova, T. G. În: Tr. Mosk. Him. Tehnol. Inst., **44**, 1963, p. 86—90.
11. Mondowicz, J. În: Electrochim. Acta, **8**, nr. 12, 1963, p. 961—971.
12. Goldman, B. J. Iron plating, U.S.At. Energy Comm. N.P. 13629, 1963.
13. Kostiuk-Kulgaveniuk, L. În: Dokl. Akad. Nauk Belorusk S.S.R., **8**, nr. 5, 1964, p. 309—311.
14. Melkov, M. P. şi Babenko, V. A. Pat. 163478, U.R.S.S. iul., 1964.
15. Nazarenko, A. A. şi Silov, P. M. Pat. 167113, U.R.S.S., dec. 1964.
16. Blasiak, E., Piszczek, L., Kerczinski, A. şi Lekki, J. În: Zeszity, Nauk. Politech. Slask. Chem. **23**, 1964, p. 21—34.
17. Lemenţova, A. K. şi Feďerov, Iu. În: J. Prikl. Him., **38**, nr. 11, 1965, p. 2 490—2 495.
18. Teft, A. L., Batirbekova, S. A. şi Ablamov, A. B. În: Tr. Inst. Met. i. Obog. Akad. Nauk Kaz. S.S.R., **14**, 1965, p. 48—52.
19. Liebscher, H. În: Z. Phis. Chem., **229**, nr. 1/2, 1965, p. 69—83.
20. Teichi Hayashi, Hiroshi Ueno, Shushi Takagi. În: Nagoya Kogyo Gijutsu Shikensho Hokoku, **15**, nr. 1, 1966, p. 14—20.
21. Nagirnyi, V. M. În: Ukr. Him. J, **32**, nr. 9, 1966, p. 967—970.
22. Teichi Nayashi, Hiroshi Ueno, Shushi Takagi. În: Nagoya Kogyo Gijutsu Shikensho Hokoku, **15**, nr. 6, 1966, p.177—184.
23. Toketo Kano. În: Kinzoku Hyomen Gijutsu, **18**, nr. 3, 1967, p. 81—85.
24. Valsiunas, A., Bubelis, J. şi Matulis, J. În: Liet TSR Mokslu Akad Darb. Ser. B, 1967, p. 21—28.
25. Valsiunas, A., Bubelis, J. şi Matulis, J. În: Liet TSR Mokslu Akad. Darb. Ser. B, nr. 3, 1967, p. 39—46.
26. Firoiu, C., Făşie, T. şi Constantinescu, D. În: Rev. Chim. **18**, nr. 2, 1967, p. 97—99.


# SCURTE COMUNICĂRI


I. Baciu şi A. Penciu:


**Sinteze în clasa dibenz-*p*-dioxinului. Sinteza 2,7-difluor-dibenz-*p*-dioxinului:**

Importanţa mereu crescîndă a compuşilor organici cu fluor, precum şi activitatea fiziologică puternică prezentată de o serie de derivaţi halogenaţi ai dibenz-*p*-dioxinului [1—4], au determinat pe autori să sintetizeze compuşi cu fluor. În această clasă sinteza 2,7-difluor-dibenz-*p*-dibenz-*p*-dioxinului s-a făcut prin condensarea 2,4-bromfluorfenolului în prezenţa de cupru bronz conform reacţiei:




2,7-Difluor-dibenz-*p*-dioxinul dă coloraţia albastră cu amestec de acid sulfuric — acid azotic concentrat, specifică nucleului dibenz-*p*-dioxinic. Identificarea fluorului a fost făcută cu ajutorul spectrului U.V. care prezintă o deplasare a maximului de absorbţie spre lungimi de undă mai mari, deplasare specifică fluorului legat de nucleul aromatic.

**Partea experimentală**

*p-Fluoranisolul.* S-a sintetizat după Balz şi Schiemann [5], p.f. = 154—155°C, iar *p-fluorfenolul* după Bennett şi colab. [6] p.f. = 185°C. Pentru obţinerea 2,4-*brom-fluorfenolului* s-a lucrat după Finger şi colab. [7] p.t. = 43—44°C. *Sinteza* 2,7-*difluor-dibenz-p-dioxinului.* Într-un balon Würtz de 100 ml se introduc 9,5 g 2,4-bromfluorfenol, 2,8 g KOH, 30 ml alcool metilic şi 0,2 g Cu. Se elimină în vid metanolul, apoi se încălzeşte treptat 2,4-bromfluorfenolatul de potasiu pînă cînd în balonul de culegere nu mai distilă nimic. Produsul solid colectat se dizolvă în benzen, se spală succesiv cu o soluţie de NaOH 10%, cu apă şi stratul benzenic se usucă pe $CaCl_2$. La evaporarea benzenului se obţine 2,7-difluor-dibenz-*p*-dioxinul, care se recristalizează din alcool metilic. Produs alb-sidefiu, cu p.t. = 175—176°C. Randament 1,8 g.

*Analiza pentru* $C_{12}H_6O_2F_2$

C% calculat = 65,45 găsit = 65,43
H% calculat = 2,72 găsit = 2,90


1. Julia, M. şi Baillarge, M. În: Bull. Soc. Chim. France, 1953, p. 644.
2. Sandermann, W. Stockman, H. şi Casten, R. În: Ber. 90, nr. 2, 1957, p. 690.
3. Kimming, J. şi Schultz, K. H. În: Dermatologica, **115**, 1957, p. 540, in C.A. **52**, 1958, p. 4 026.
4. Bauer, H., Schultz, K. H. şi Speigelberg, U. Arch. Gewerbepath, Gewerbehing. **18**, 1961, p. 538. În: C.A. **56**, 1962, p. 1 720.
5. Balz, G. şi Schiemann, G. Ber. dtsch. Chem. Ges. **60**, 1927, p. 1 186.
6. Bennett, G. M., Brooks, G. L. şi Glasstone, S. În: J. Chem. Soc. 1935, p. 1 821.
7. Finger, G. C., Gortatowski, M. J. Shiley, R. H. şi White, R. H. În: J. Amer. Chem. Soc. **81**, 1953 p. 94.

# Cronică

## Din activitatea C. N. I. T.

În ziua de 4 martie 1969 s-a analizat activitatea depusă în anul 1968 de secţia de chimie. Din darea de seamă prezentată activului secţiei a reieşit că activitatea în anul 1968 s-a bazat pe munca comisiilor de specialitate, care în bună parte au reuşit să antreneze un număr important de specialişti, care cu entuziasm au contribuit la organizarea următoarelor manifestaţii:

Două consfătuiri tehnico-ştiinţifice: Automatizarea în chimie analitică, (mai, Piatra Neamţ) şi Materiale şi metode noi în combaterea coroziunii în industria chimică (noiembrie, Braşov).

Trei simpozioane: Importanţa informării şi documentării în industria chimică, (aprilie, Braşov); Tendinţe moderne în fabricarea şi folosirea îngrăşămintelor pe bază de uree (aprilie, Piatra Neamţ); Îmbunătăţirea calităţii pigmenţilor anorganici (noiembrie, Oradea).

Un ciclu de trei conferinţe privind nomenclatura în chimia analitică (noiembrie-decembrie, Bucureşti) şi un curs de perfecţionare pentru chimiştii analişti (decembrie, Ploieşti).

La aceste manifestaţii au participat aproape 1 000 de specialişti.

Ca o caracteristică a activităţii pe anul 1968 s-a relevat inegala contribuţie a comisiilor de specialitate la munca depusă. O activitate susţinută a fost desfăşurată de comisia de chimizare a agriculturii şi de comisia de chimie analitică, nou înfiinţată în anul 1968, şi în mai mică măsură de comisia de chimie anorganică, petrochimică şi celelalte comisii.

Din activitatea pozitivă a anului s-a evidenţiat munca comisiei de chimizare a agriculturii care a reuşit şi în anul 1968 să obţină rezultate pozitive organizînd dezbateri tehnico-economice cu participarea specialiştilor din cele două sectoare importante ale economiei naţionale — agricultura şi industria chimică — privind unele teme de mare actualitate. În cadrul comisiei a fost luată iniţiativa pentru organizarea de colective mixte de specialişti din agricultură şi industrie pentru directivarea pe plan local a activităţii specifice comisiei pe cele trei mari secţiuni: îngrăşăminte, antidăunători şi produse de uz zooveterinar, pentru început la Iaşi şi la Constanţa. În activitatea acestei comisii cu mare tradiţie a fost evidenţiată colaborarea fructuoasă între specialiştii celor două sectoare.

Din munca comisiei de chimie analitică s-a relevat faptul că s-a reuşit pentru prima oară la consfătuirea de la Piatra Neamţ, mobilizarea chimiştilor analişti din aproape toate ramurile economiei naţionale, formulîndu-se cu această ocazie linii directoare generale privind activitatea acestei specialităţi, dintre care se citează generalizarea celor mai moderne metode şi determinări, şcolarizarea analiştilor pentru asimilarea metodelor de analiză instrumentală, folosirea mai raţională a aparaturii moderne de analiză prin cooperare şi colaborare între unităţi, editarea unor manuale adaptate cerinţelor actuale. Pentru transpunere în viaţă a acestor deziderate s-a cerut constituirea în centrele industriale şi universitare a unor colective formate de analişti din industrie şi facultăţi. Asemenea colective au fost organizate în prima etapă la Cluj, Iaşi, Timişoara şi Hunedoara. S-a apreciat ca pozitivă, în activitatea comisiei, organizarea unor cicluri de conferinţe cu tematică restrînsă care au găsit o bună primire în rîndul celor interesaţi, precum şi cursul de perfecţionare a chimiştilor analişti pentru cromatografie şi spectrometrie organizat în colaborare cu Ministerul Industriei Chimice şi Combinatul petrochimic—Ploieşti.

Analizată critic şi autocritic activitatea secţiei, s-au tras următoarele concluzii:

— Faţă de anii precedenţi activitatea inginerilor şi tehnicienilor din secţia de chimie s-a îmbunătăţit, marcînd o mobilizare mare a specialiştilor în unele sectoare de activitate. De remarcat gruparea specialiştilor în domeniul chimiei analitice şi coroziune din aproape toate unităţile economice din ţară şi în domeniul de chimizare a agriculturii.

— O diversificare restrînsă a activităţii secţiei privind atît comisiile de specialitate, cît şi felul manifestaţiilor, acestea rămînînd cele devenite clasice.

— Ca o formă superioară în activitate s-a considerat formarea de colective mixte în centrele universitare pentru chimia analitică şi în centre cu agricultură dezvoltată a colectivelor pentru chimizarea agriculturii, în vederea grupării specialiştilor cu activitate comună în judeţe sau oraşe.

— De asemenea, s-a remarcat ca activitate pozitivă, organizarea de cursuri (pentru chimia analitică) şi discuţii tehnice lărgite cu specialiştii din diverse sectoare — industrie, agricultură — şi organizarea cu comisia de coroziune a Academiei Republicii Socialiste România — a unor conferinţe urmate de discuţii între specialişti.

— S-a constatat, totuşi o diversificare restrînsă a activităţii în secţie, manifestările comisiilor rămînînd la cele clasice (simpozion, consfătuire).

— Nu s-a făcut totul pentru lărgirea numărului de specialişti participanţi la diferitele manifestaţiuni, astfel că numărul de participanţi a fost în unele cazuri foarte restrîns.

— Activul secţiei nu a făcut suficient mobilizarea comisiilor de specialitate cu activitate mai puţin susţinută. Dacă în cadrul secţiei s-ar fi făcut din timp o analiză privind activitatea acestor comisii, dîndu-se indicaţiunile necesare pentru îmbunătăţirea activităţii lor, munca acestor comisii s-ar fi îmbunătăţit.

— Nu s-a urmărit în mod permanent de activul secţiei realizarea recomandărilor formulate cu ocazia diferitelor manifestaţii.

— Nu s-a făcut suficientă popularizare a activităţii secţiei.

În vederea îmbunătăţirii muncii pe viitor s-au stabilit următoarele:

— Cuprinderea unui număr mai mare de specialişti prin lărgirea numărului comisiilor de specialitate. Astfel, s-au constituit comisiile pentru: — ingineria chimică, combaterea coroziunii, celuloză şi hîrtie şi se vor reorganiza comisiile de metale neferoase, chimia anorganică, polimeri şi petrochimie.

— S-a stabilit ca responsabilii comisiilor, confirmaţi de biroul secţiei, să formeze pe comisii colectivul restrîns de coordonare, să inventarieze problemele ce pot intra — în prima fază — în preocupările comisiei schiţînd totodată şi planul de lucru pe anul 1969 şi vor face recensămîntul specialiştilor dornici de a activa în cadrul comisiilor.

— După această dată, biroul secţiei, care urmează să-şi fixeze atribuţiile, va trece la analizarea fiecărei comisii în parte privind modul de organizare a muncii.

— Activitatea secţiei să fie analizată periodic pentru a informa activul de toate acţiunile secţiei şi pentru a putea fi îmbunătăţită pe parcurs...

— Comisiile vor analiza temeinic problemele ce urmează a fi trecute în sfera preocupărilor lor pentru a asigura participarea la manifestaţii a unui număr cît mai mare de specialişti dornici de a activa.

În încheiere a fost prezentat planul manifestărilor tehnico-ştiinţifice pe anul 1969.

Membrii activului în cadrul discuţiilor au relevat utilitatea activităţii depuse şi au făcut propuneri pentru îmbunătăţirea stilului şi a metodelor de muncă pentru a asigura acţiunilor prevăzute în planul secţiei de chimie — apreciată cu activitate bună în cadrul Consiliului — rezultate corespunzătoare cu potenţialul tehnic al membrilor ei.

Fr. Gothard, Carmen Iacob, Gabriela Brasat

# STUDIUL ECHILIBRULUI LICHID-VAPORI ÎN SISTEMUL ACETAT DE VINIL-ACRILONITRIL-APĂ LA PRESIUNE NORMALĂ

În procesul de fabricare a copolimerului acrilonitril — acetat de vinil — α-metilstiren apare necesitatea rectificării unor amestecuri, în care componenţii principali sînt nitrilul acrilic (85—95%), acetatul de vinil (5—15%) şi apa (0,5—1%). În cazul acestui sistem, nu se cunosc date de echilibru lichid-vapori. Informaţiile existente asupra echilibrelor lichid-lichid şi lichid-vapori ale amestecurilor binare ce se pot forma din cele trei substanţe [1—4] sînt incomplete şi nu permit evaluarea datelor de echilibru pentru sistemul ternar.

Cunoaşterea cît mai completă a echilibrului lichid — vapori în cazul acestui sistem ternar este necesară atît pentru elaborarea tehnologiei de separare şi purificare a nitrilului acrilic recirculat în procesul de polimerizare amintit, cît şi pentru determinarea eficacităţii de separare a umpluturilor sau talerelor coloanelor de rectificare, în vederea proiectării instalaţiilor industriale de purificare.

Din studiul echilibrului lichid-lichid al sistemului ternar acetat de vinil — acrilonitril — apă, care formează obiectul unei lucrări anterioare [5], rezultă că solubilitatea reciprocă a apei şi a monomerilor în domeniul concentraţiilor indicate în introducere este redusă, de cîteva procente, şi că această solubilitate este puţin influenţată de temperatură pînă în apropierea punctelor de fierbere la presiune normală.

În cazul sistemului ternar acrilonitril — acetat de vinil — apă, echilibrul lichid-vapori a fost studiat cu ajutorul aparatului redat schematic în figura 1. Aparatul se bazează pe recircularea fazei lichide şi a fazei vapori şi reprezintă o variantă îmbunătăţită a aparatului folosit în cadrul unei lucrări anterioare [6], adaptat în vederea studierii sistemelor cu miscibilitate limitată.

Amestecul studiat se introduce în aparat prin racordul *1* în fierbătorul prevăzut cu încălzire electrică exterioară *2* şi agitator electromagnetic *3*. Amestecul de lichid şi vapori, după ce înconjoară teaca termometrului *6*, se separă sub clopotul *5* în două părţi, un amestec lichid recirculat prin robinetul *4* şi vapori care se recirculă după condensare prin refrigerentul *13* în fierbător prin racordul *10*.

Proba din faza lichidă se obţine prin robinetul *4* astfel modificat, încît această operaţie, nu întrerupe recircularea lichidului. Vaporii trec spre condensator prin racordul *7*. Proba din faza vapori în echilibru se obţine după condensare, prin robinetul cu două căi *8*, montat pe o derivaţie paralelă cu racordul *10*, una din căi servind pentru recircularea condensatului din faza vapori. Condensatul din faza vapori se orientează spre racordul *10* în timpul scoaterii probei prin robinetul *8*, întorcînd vîrful refrigerentului *13* deasupra intrării în racordul *10*. În timpul realizării stării de echilibru, condensatul este orientat spre recirculare prin robinetul *8*, pentru a spăla spaţiul robinetului *8* cu condensat proaspăt şi a obţine astfel probe reproductibile. Refrigerentul *13* este răcit cu apă, care intră prin tubul central al acestui refrigerent *12*.

Aparatul comunică cu un sistem de manostatare, format din rezervorul de gaz *18*, încălzit electric la comanda manometrului cu contact *16*, prin releul *19*, manometrul cu mercur *14* şi coloana de uscare cu silicagel *15*, prin care se introduce în aparat aerul necesar realizării diferenţei de presiune dintre cea atmosferică şi presiunea de 760 mm Hg. Nivelul mercurului din manometrul *16* se reglează cu ajutorul mercurului din rezervorul *17*. Încălzirea fierbătorului şi a rezervorului *18* se reglează cu ajutorul autotransformatoarelor *20* şi *21*.

O fotografie a aparaturii este reprodusă în figura 2.

Pentru evitarea fenomenelor de supraîncălzire în cazul determinărilor făcute în special cu amestecuri apoase, s-a introdus în fierbător, deasupra agitatorului electromagnetic, o încălzire electrică directă,

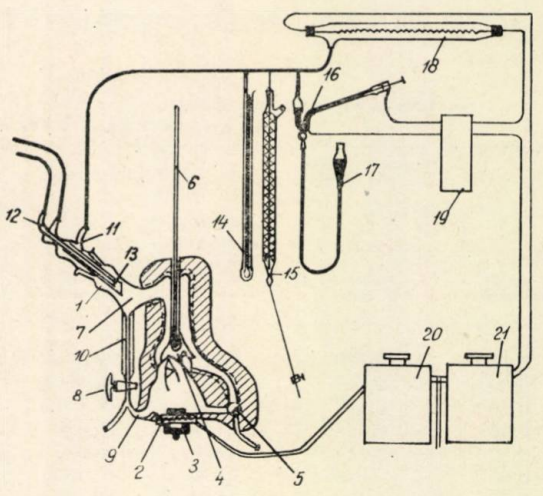



Fig. 1. Aparat pentru studiul echilibrelor lichid-vapori.

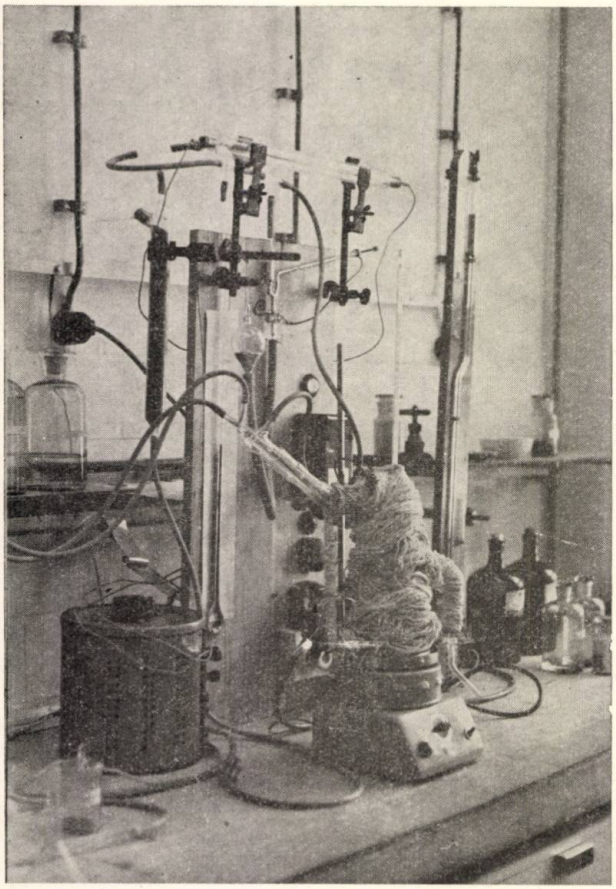


Fig. 2. Fotografia aparatului pentru studiul echilibrelor lichid-vapori.

formată dintr-o spirală de sîrmă de nicrom, fixată între două contacte de wolfram, sudate în peretele fierbătorului. De asemenea, pentru evitarea condensărilor nedorite înaintea refrigerentului *13*, în zona ascendentă a vaporilor aparatul a fost prevăzut cu o încălzire electrică exterioară, înglobată în izolaţia termică, astfel reglată, încît să compenseze numai pierderile de căldură către exterior.

Aparatul a fost verificat cu ajutorul amestecului tetraclorură de carbon — benzen la presiune normală, sistem pentru care există informaţii în literatură, care au format obiectul unor analize critice

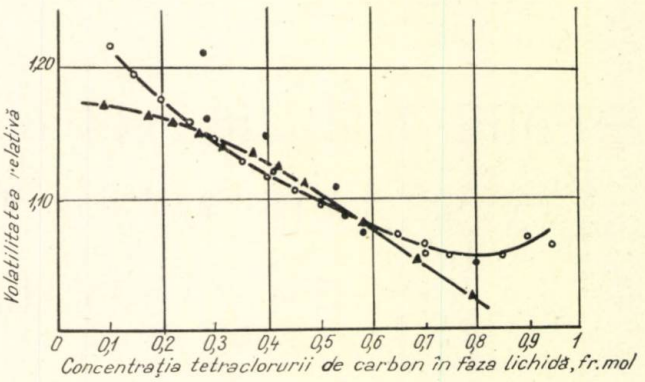



Fig. 3. Volatilităţile relative tetraclorură de carbon-benzen după:
▲— R. Mêstres: o — Rosanoff — Lasley; ● — Datele proprii.

aprofundate [7]. Volatilităţile relative, calculate din compoziţia vaporilor şi ale lichidului în echilibru pe baza relaţiei:

$$\alpha_{i/j} = \frac{y_i \cdot x_j}{x_i \cdot y_j} \qquad (1)$$

sînt redate pe baza datelor experimentale în tabela 1 şi sînt reprezentate grafic în figura 3, împreună cu variaţia volatilităţii relative a tetraclorurii de carbon în amestec cu benzen după A. Rose şi R. Mêstres şi respectiv Rosannoff şi Easley [8].

După cum rezultă din figura 3, punctele experimentale obţinute se apropie mult de curbele trasate între punctele ce reprezintă datele publicate de autorii citaţi, date considerate ca fiind cele mai apropiate de realitate [7].

În cadrul studiului experimental al echilibrului lichid-vapori, în sistemul ternar acrilonitril — acetat de vinil — apă, s-au folosit acrilonitril şi acetat de vinil purificate, substanţe care au fost redistilate nemijlocit înaintea introducerii în aparatul de echilibru, pentru a îndepărta micile cantităţi de polimeri formaţi în timpul depozitării. Substanţele au fost păstrate peste clorură de calciu.

Deoarece în legătură cu studiul separării amestecului, caracterizat la începutul lucrării, interesează în special datele de echilibru în domeniul concentraţiilor mici de apă (sub limita solubilităţii apei în amestecurile de nitril acrilic + acetat de vinil), s-a acordat o

**Tabela 1**

DATELE ECHILIBRULUI LICHID—VAPORI ALE SISTEMULUI TETRACLORURĂ DE CARBON—BENZEN, REPRODUSE DIN LITERATURĂ ŞI DATE OBŢINUTE ÎN APARATURA DESCRISĂ (fig. 1)

| Rosanoff, Easley | | | R. Mêstres | | | Rezultate proprii | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Concentraţia $CCl_4$ în faza | | Volatilitate relativă $CCl_4$ | Concentraţia $CCl_4$ în faza | | Volatilitate relativă $CCl_4$ | Concentraţia $CCl_4$ în faza | | Volatilitate relativă $CCl_4$ |
| lichidă fr. mol. | vapori fr. mol. | — | lichidă fr. mol. | vapori fr. mol. | — | lichidă fr. mol. | vapori fr. mol. | — |
| 0,10 | 0,119 | 1,216 | 0,0866 | 0,10 | 1,171 | 0,287 | 0,327 | 1,21 |
| 0,20 | 0,227 | 1,175 | 0,1765 | 0,20 | 1,163 | 0,295 | 0,326 | 1,15 |
| 0,30 | 0,329 | 1,144 | 0,2712 | 0,30 | 1,150 | 0,395 | 0,428 | 1,146 |
| 0,40 | 0,427 | 1,118 | 0,370 | 0,40 | 1,135 | 0,410 | 0,436 | 1,120 |
| 0,50 | 0,523 | 1,096 | 0,473 | 0,50 | 1,111 | 0,453 | 0,492 | 1,168 |
| 0,60 | 0,618 | 1,079 | 0,5808 | 0,60 | 1,080 | 0,530 | 0,557 | 1,11 |
| 0,70 | 0,713 | 1,065 | 0,689 | 0,70 | 1,052 | 0,580 | 0,597 | 1,076 |
| 0,80 | 0,808 | 1,052 | 0,796 | 0,80 | 1,025 | 0,700 | 0,712 | 1,059 |

**Tabela 2**

DATE EXPERIMENTALE LICHID—VAPORI OBȚINUTE ÎN SISTEMUL TERNAR ACETAT DE VINIL—ACRILONITRIL—APĂ LA PRESIUNE NORMALĂ

| Temperatura, °C | Compoziția fazei | | | | | | Ceficienți de activitate | | | Volat. rel. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | lichide | | | vapori | | | | | | |
| | $x_1$ | $x_2$ | $x_3$ | $y_1$ | $y_2$ | $y_3$ | $\gamma_1$ | $\gamma_2$ | $\gamma_3$ | $\alpha/2$ |
| 73,5 | 5,69 | 93,33 | 0,97 | 11,9 | 83,27 | 4,25 | 2,04 | 1,01 | 12,3 | 2,34 |
| 73,3 | 6,56 | 92,40 | 1,02 | 14,0 | 80,0 | 5,6 | 2,11 | 0,99 | 15,6 | 2,49 |
| 73,35 | 6,97 | 91,9 | 1,11 | 14,0 | 80,5 | 5,1 | 1,98 | 1,00 | 12,9 | 2,31 |
| 73,63 | 7,43 | 91,69 | 0,87 | 13,20 | 84,18 | 2,6 | 1,74 | 1,03 | 8,35 | 1,94 |
| 73,6 | 8,50 | 90,19 | 1,29 | 14,09 | 92,87 | 3,02 | 1,62 | 1,03 | 6,4 | 1,80 |
| 72,2 | 17,6 | 82,05 | 0,35 | 24,73 | 74,24 | 1,00 | 1,41 | 1,065 | 8,5 | 1,55 |
| 68,8 | 27,71 | 71,25 | 1,01 | 40,13 | 53,2 | 5,81 | 1,64 | 0,98 | 20,6 | 1,93 |
| 69,5 | 35,33 | 64,3 | 0,36 | 45,5 | 53,4 | 1,04 | 1,44 | 1,06 | 9,2 | 1,56 |
| 69,0 | 33,85 | 64,9 | 1,20 | 43,9 | 50,9 | 4,72 | 1,47 | 1,04 | 13,3 | 1,65 |
| 68,8 | 91,87 | 7,29 | 0,77 | 85,4 | 11,4 | 2,78 | 1,06 | 2,07 | 12,4 | 0,59 |
| 70,0 | 98,65 | 0,35 | 0,95 | 95,16 | 0,83 | 3,95 | 1,07 | 3,01 | 13,7 | 0,40 |

atenție deosebită acestui domeniu al compozițiilor fazei lichide, și metodele analitice au fost adaptate, de asemenea, acestui domeniu. Pentru obținerea unor date cît mai complete și în vederea corelării datelor sub forma unor relații termodinamic consistente, s-au studiat și amestecurile binare ce se formează cu cîte doi din componenții sistemului ternar.

Pentru analiza amestecurilor de acrilonitril + acetat de vinil + apă s-a folosit metoda cromatografică de repartiție gaz—lichid, lucrînd cu un cromatograf „C. Erba", model C, cu detector de conductibilitate termică, prevăzut cu umplutură de celit-C22, impregnat cu 10% paraizooctilfenol polietoxilat. Probele neomogene provenind din condensatul fazei vapori au fost colectate în cantități cîntărite de acrilonitril, și compoziția probei scoase din aparat a fost calculată la fiecare determinare din cantitatea probei, cantitatea de acrilonitril în care s-a colectat proba și compoziția amestecului de probă + acrilonitril stabilită pe cale cromatografică. Eroarea probabilă asupra concentrației componenților majori în probele astfel analizate a fost de aproximativ ±7% în valoare relativă. Concentrația apei în probe s-a stabilit prin titrare volumetrică cu metoda K. Fischer, cu o eroare de aproximativ ±5% în valoare relativă în domeniul concentrațiilor de apă de 0,1—1%. Unele diferențe față de 100 ale sumei concentrațiilor componenților amestecurilor indicate în rezultatele analitice se datoresc prezenței microimpurităților care nu au putut fi înlăturate complet din substanțele purificate.

Rezultatele experimentale obținute la presiunea de 760 mm Hg sînt redate în tabelele 2—5. Compozițiile fazelor în echilibru, valorile coeficienților de activitate și volatilitățile relative ale acetatului de vinil, respectiv ale nitrilului acrilic, sînt reprezentate în figura 4, atît pentru amestecurile uscate cît și pentru amestecurile la care s-a adăugat apă.

La calculul coeficienților de activitate:

$$\gamma_i = \frac{P \cdot y_i}{P_i \cdot x_i} \qquad (2)$$

s-au folosit tensiuni de vapori citite pe curbe trasate pe baza datelor din literatură iar în intervalul temperaturilor de 80—100°C cele calculate din ecuații Antoine:

$$\log P_i = A_i - B_i/(C_i + t) \qquad (3)$$

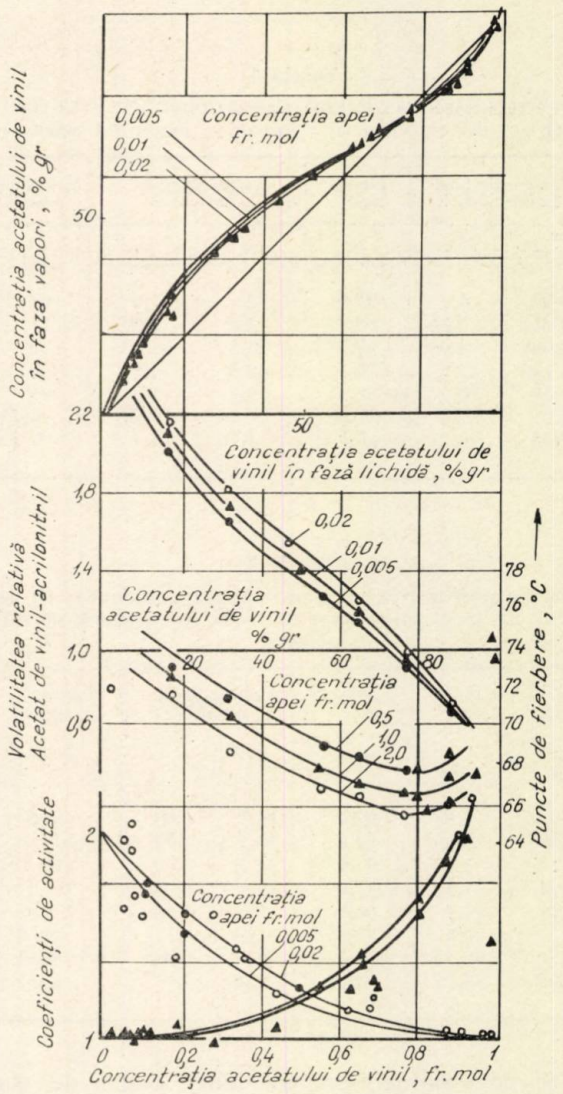



Fig. 4. Reprezentarea grafică a datelor de echilibru lichid-vapori obținute experimental și cele calculate pentru sistemul acetat de vinil (1) — acrilonitril (2) — apă (3) în domeniul concentrațiilor mici de apă.

pentru care s-au calculat constantele din tabela 6.

**Tabela 3**

DATE EXPERIMENTALE LICHID—VAPORI, OBȚINUTE ÎN SISTEMUL BINAR ACETAT DE VINIL (1)—ACRILONITRIL (2) LA PRESIUNE NORMALĂ

| Compoziția fazei lichide vapori | | Temperatura, | Coeficienți de activitate | | Volatilitate relativă |
|---|---|---|---|---|---|
| $x_1$ % g | $y_1$ % g | °C | $\gamma_1$ | $\gamma_2$ | $\alpha_{1/2}$ |
| 0,29 | 0,89 | 75,9 | 2,8 | 1,03 | 3,06 |
| 4,06 | 7,28 | 75,3 | 1,67 | 1,03 | 1,85 |
| 44,6 | 52,4 | 71,0 | 1,25 | 1,05 | 1,36 |
| 53,8 | 59,4 | 68,5 | 1,27 | 1,16 | 1,26 |
| 62,5 | 66,6 | 68,0 | 1,25 | 1,18 | 1,19 |
| 68,1 | 69,1 | 68,2 | 1,18 | 1,28 | 1,05 |
| 69,7 | 71,4 | 68,3 | 1,21 | 1,24 | 1,08 |
| 87,46 | 81,44 | 69,0 | 1,05 | 1,90 | 0,63 |
| 98,14 | 97,43 | 71,77 | 1,03 | 1,48 | 0,80 |
| 99,53 | 98,51 | 71,75 | 1,02 | 2,96 | 0,39 |

**Tabela 4**

DATE EXPERIMENTALE LICHID—VAPORI, OBȚINUTE ÎN SISTEMUL BINAR ACETAT DE VINIL (1) – APĂ (3) LA PRESIUNE NORMALĂ

| Compoziția fazei lichide vapori | | Temperatura, | Coeficienți de activitate | | Volatilitate relativă |
|---|---|---|---|---|---|
| $x_1$ % g | $y_1$ % g | °C | $\gamma_1$ | $\gamma_3$ | $\alpha_{1/3}$ |
| 0,07 | 4,5 | 95,9 | 32 | 1,0 | 67 |
| 0,015 | 0,16 | 98,3 | 4,5 | 1,05 | 11 |
| 0,059 | 4,0 | 97,3 | 28,5 | 1,05 | 71 |
| 0,144 | 15,7 | 96,1 | 49,6 | 1,04 | 130 |
| 0,39 | 20,5 | 87,4 | 39,5 | 1,2 | 66 |
| 99,01 | 97,77 | 67,85 | 1,16 | 9,29 | 0,45 |
| 99,36 | 98,2 | 69,5 | 1,1 | 11,7 | 0,35 |

**Tabela 5**

DATE EXPERIMENTALE LICHID-VAPORI, OBȚINUTE ÎN SISTEMUL BINAR ACRILONITRIL (2) – APĂ (3) LA PRESIUNE NORMALĂ

| Compoziția fazei lichide vapori | | Temperatura, | Coeficienți de activitate | | Volatilitate relativă |
|---|---|---|---|---|---|
| $x_2$ % g | $y_2$ % g | °C | $\gamma_2$ — | $\gamma_3$ — | $\alpha$ 2/3 — |
| 0,096 | 2,88 | 98,4 | 16,3 | 1,03 | 30,9 |
| 0,099 | 5,69 | 97,8 | 30,5 | 1,02 | 61 |
| 0,14 | 8,19 | 97,9 | 32,3 | 0,99 | 64 |
| 0,21 | 7,39 | 97,0 | 19,9 | 1,03 | 38,3 |
| 92,6 | 92,7 | 69,9 | 1,26 | 3,26 | 1,0 |
| 96,3 | 94,6 | 72,8 | 1,14 | 4,17 | 0,68 |
| 98,36 | 96,35 | 74,7 | 0,92 | 6,08 | 0,43 |
| 98,43 | 95,68 | 74,3 | 1,08 | 7,44 | 0,37 |

Se constată că sistemul binar acetat de vinil — acrilonitril și ternarul acetat de vinil — acrilonitril — apă formează azeotropi pozitivi în domeniul de miscibilitate al fazei lichide. Pe diagrama de echilibru nu se constată diferențe semnificative între datele experimentale obținute cu substanțele uscate și cele obținute cu amestecurile la care s-a adăugat apă, datorită concentrației mici a apei în faza lichidă ce influențează puțin valoarea coeficienților de activitate ai acetatului de vinil și ai nitrilului acrilic. Deoarece apa prezintă coeficienți de activitate mari în toate domeniile compozițiilor amestecului acetat de vinil — acrilonitril, ea apare chiar în domeniul concentrației mici în faza lichidă în concentrație mare în faza de vapori, influențînd, prin suma presiunilor parțiale ale celorlalți componenți, punctul de fierbere al amestecului și, în consecință, și raportul dintre concentrația acrilonitrilului și a acetatului de vinil în azeotropii ternari ce se formează.

Pentru determinarea exactă a influenței apei asupra datelor de echilibru și pentru obținerea datelor necesare calculului unor coloane de rectificare, este necesară corelarea rezultatelor experimentale sub forma unor relații termodinamic consistente pentru variația coeficienților de activitate cu compoziția amestecului. În acest scop s-a încercat, într-o primă aproximație, corelarea datelor experimentale în domeniul concentrațiilor mici de apă (domeniul omogen în faza lichidă) cu ajutorul ecuațiilor Margules ternare de ordinul doi:

$$\lg \gamma_i = x_j^2 [A_{ij} + 2x_i (A_{ji} - A_{ij})] + x_k^2 [A_{ik} + 2x_i (A_{ki} - A_{ik})] + x_j x_k [A_{ji} + A_{ik} - A_{kj} + 2x_i (A_{ki} - A_{ik}) + 2x_k (A_{kj} - A_{jk}) - C(1 - 2x_i)] \quad (4)$$

unde $i$, $j$, $k$ sînt indicii referitori la componenții acetat de vinil (1), acrilonitril (2) și apă (3) care se atribuie constantelor, concentrațiilor componenților și coeficienților de activitate prin permutări circulare.

Constantele binare au fost calculate din valorile coeficienților de activitate extrapolate grafic la diluții infinite pe diagramele construite pe baza datelor din tabelele 2—5, obținînd:

$$A_{12} = \lg \gamma^0_{1(2)}; \quad A_{21} = \lg \gamma^0_{2(1)}; \quad A_{31} = \gamma^0_{3(1)} \quad (5)$$

Deoarece studiul amestecurilor binare acrilonitril — apă și acetat de vinil — apă comportă dificultăți experimentale deosebite, datorită volatilităților relative foarte mari în apropierea concentrațiilor extreme, la evaluarea constantelor binare în aceste cazuri s-au luat în considerare valorile ce rezultă din datele de solubilitate reciprocă a componenților, obținute în lucrarea [5], concordante cu informațiile din literatură [1—4]. În tabela 6 sînt recapitulate constantele binare folosite în ecuația (4) și modul lor de evaluare. Pentru evaluarea constantelor din datele de solubilitate, s-a folosit metoda grafică recomandată de Colburn și Schoenborn [9].

**Tabela 6**

CONSTANTE ANTOINE CALCULATE DIN TENSIUNI DE VAPORI PENTRU ACETAT DE VINIL ȘI ACRILONITRIL ÎN INTERVALUL DE TEMPERATURI 40—100°C

| Constante | Valoarea pentru | |
|---|---|---|
| | acetat de vinil | acrilonitril |
| A | 8,46758 | 8,29325 |
| B | 2 016,194 | 2 131,0541 |
| C | 288,4 | 315,6 |

**Tabela 7**

CONSTANTELE BINARE PENTRU ECUAȚIILE COEFICIENȚILOR DE ACTIVITATE MARGULES ÎN SISTEMUL TERNAR ACETAT DE VINIL – ACRILONITRIL – APĂ

| Constanta | Calculată din | Pe baza datelor | Valori |
|---|---|---|---|
| $A_{12}$ | Date de echilibru lichid-vapori | $\gamma^0_{1(2)} = 2,0$ | 0,30 |
| $A_{21}$ | | $\gamma^0_{2(1)} = 2,5$ | 0,40 |
| $A_{31}$ | | $\gamma^0_{3(1)} = 40$ | 1,6 |
| $A_{13}$ | Solubilități extrapolate la temperatura de 65°C [5] | $x_{3(1)} = 0,035$; $x_{1(3)} = 0,0077$ | 1,5 |
| $A_{32}$ | | | 1,26 |
| $A_{23}$ | | $x_{2(3)} = 0,14$; $x_{2(3)} = 0,027$ | 1,15 |

**Tabela 8**

DATELE ECHILIBRULUI LICHID-VAPORI CALCULATE PENTRU SISTEMUL TERNAR ACETAT DE VINIL (1), ACRILONITRIL (2), APĂ (3)

| Compoziția fazei lichide, %g | | | Temperatura, °C | Coeficienți de activitate | | | Compoziția fazei vapori, %g | | | Votatil. relativă $\alpha$ 1/2 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $x_1$ | $x_2$ | $x_3$ | | $\gamma_1$ | $\gamma_1$ | $\gamma_3$ | $y_1$ | $y_2$ | $y_3$ | |
| 16,67 | 83,0 | 0,23 | 73,0 | 1,755 | 1,005 | 17,65 | 28,23 | 70,40 | 1,37 | 2,00 |
| 16,74 | 82,3 | 0,42 | 72,7 | 1,815 | 1,005 | 17,1 | 29,15 | 68,80 | 2,05 | 2,10 |
| 16,80 | 82,0 | 0,84 | 71,5 | 1,817 | 1,006 | 16,1 | 29,30 | 66,50 | 4,15 | 2,15 |
| 31,2 | 68,6 | 0,21 | 71,6 | 1,552 | 1,021 | 17,84 | 43,2 | 56,7 | 1,10 | 1,674 |
| 31,2 | 68,4 | 0,39 | 70,6 | 1,650 | 1,021 | 17,3 | 43,5 | 55,0 | 1,50 | 1,73 |
| 31,3 | 67,9 | 0,78 | 68,7 | 1,650 | 1,024 | 16,3 | 44,1 | 52,0 | 3,68 | 1,835 |
| 64,4 | 35,5 | 0,16 | 68,6 | 1,181 | 1,189 | 20,1 | 66,88 | 32,2 | 0,92 | 1,14 |
| 64,6 | 35,2 | 0,32 | 67,0 | 1,259 | 1,189 | 19,5 | 67,6 | 30,69 | 1,71 | 1,20 |
| 65,6 | 34,8 | 0,65 | 66,6 | 1,260 | 1,193 | 18,35 | 68,0 | 28,8 | 3,05 | 1,25 |
| 77,17 | 22,7 | 0,13 | 67,7 | 1,120 | 1,378 | 22,79 | 75,2 | 23,9 | 0,90 | 0,97 |
| 77,26 | 22,45 | 0,29 | 66,6 | 1,129 | 1,382 | 22,1 | 75,40 | 22,8 | 1,80 | 0,96 |
| 77,60 | 21,9 | 0,59 | 65,5 | 1,128 | 1,420 | 20,8 | 74,3 | 22,35 | 3,35 | 0,93 |
| 87,96 | 11,9 | 0,14 | 68,5 | 1,03 | 1,627 | 27,31 | 83,1 | 15,76 | 1,14 | 0,721 |
| 88,10 | 11,6 | 0,28 | 67,4 | 1,044 | 1,703 | 27,7 | 82,2 | 15,6 | 2,20 | 0,696 |
| 88,40 | 11,1 | 0,55 | 66,0 | 1,044 | 1,705 | 25,1 | 81,6 | 14,56 | 3,90 | 0,703 |
| 94,2 | 5,5 | 0,14 | 68,5 | 1,02 | 2,050 | 40,3 | 89,22 | 9,16 | 1,62 | 0,571 |
| 94,49 | 5,3 | 0,26 | 67,8 | 1,010 | 2,037 | 31,3 | 88,86 | 8,68 | 2,46 | 0,570 |
| 94,77 | 4,70 | 0,53 | 66,5 | 1,011 | 2,042 | 29,4 | 88,20 | 7,65 | 4,15 | 0,573 |

Pentru constanta ternară C s-a luat în considerare valoarea rezultată în primă aproximație din relația:

$$C = \frac{1}{2}[A_{ji} - A_{ij} + A_{ik} - A_{ki} + A_{kj} - A_{jk}]. \quad (6)$$

Rezultatele calculului datelor de echilibru pe baza relațiilor (1)—(6) sînt redate în tabela 7 și reprezentate în figura 4 în coordonate coeficienți de activitate, volatilități relative, puncte de fierbere și compoziția vaporilor în funcție de compoziția fazei lichide.

Din examinarea figurii 4, rezultă că datele calculate redau satisfăcător proprietățile sistemului și sînt concordante cu datele experimentale. Influența constantelor binare $A_{13}$ și $A_{31}$ asupra datelor de echilibru, pentru care s-au folosit valori aproximative, este relativ mică, astfel încît s-a renunțat la evaluarea lor mai exactă pe baza altor metode.

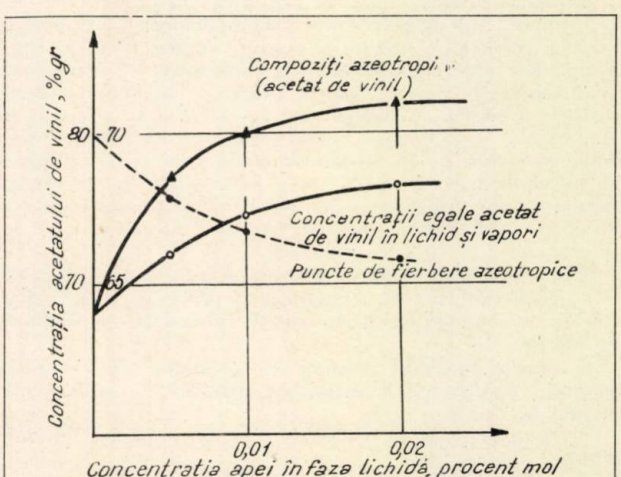



Fig. 5. Variația compoziției și a punctului de fierbere al azeotropilor în sistemul acetat de vinil—acrilonitril — apă în funcție de concentrația apei în domeniul concentrațiilor mici de apă.

Rezultatele obținute prin calcul confirmă aprecierile făcute asupra proprietăților sistemului studiat, în special că în domeniul cercetat concentrația apei influențează puțin concentrația celorlalți componenți în faza lichidă și în faza vapori și mai mult punctele de fierbere ale amestecurilor și compoziția azeotropului. Rezultatele permit calcularea datelor azeotropice reprezentate în funcție de concentrația apei în faza lichidă în figura 5.

Pentru concentrația $x_3 = 0$, rezultă din calcul sau prin extrapolare pe figura 5, că amestecul acetat de vinil—acrilonitril formează un azeotrop cu punct de fierbere 69,2°C, conținînd 64,2% g acetat de vinil la presiune normală.

## Concluzii

1. Datele de echilibru lichid-vapori, obținute cu ajutorul unui aparat de echilibru perfecționat, pentru sistemul acetat de vinil—acrilonitril—apă, la presiune normală, sînt consistente din punct de vedere termodinamic și pot fi corelate în domeniul concentrațiilor mici de apă cu ajutorul ecuațiilor Margules ternare de ordinul 2, în care constantele binare au fost evaluate în parte din determinări de echilibru lichid-vapori în sistemele binare, parte din date de solubilitate (din literatură și din determinări proprii).

2. Sistemul acetat de vinil—acrilonitril—apă formează în domeniul miscibil al concentrațiilor mici de apă azeotropi ale căror puncte de fierbere scad de la 69,2 la 65,7°C, cînd concentrația apei crește de la 0 la 2% mol.


**Bibliografie**

1. Mark, H. F. și Gaylord, H. G. Encyclopedia of Polymer Science 1, 1964.
2. Kirk – Othmer, Encyklopedia of Chemical Technology, 1, Interscience, 1964.
3. *** Ullmann's Encyklopädie der technischen Chemie, 16, Urban – Schwarzenberg, 1967.
4. Velea, I. și Mihail, R. Tehnologia sintezei monomerilor, Ed. tehnică, București, 1966.
5. Gothard, Fr., Iacob, C. și Brasat, G. În: Rev. Chim. 20, nr. 1,1969, p. 29.
6. Gothard, Fr., Minea, I. și Russu, R. Lucrările Institutului PETROCHIM – Ploiești, 1962–63, p. 113–122.
7. Mêstres, R. În: Bull. Soc. Chim. France, **46**, 1956, p. 876.
8. Chavekilian, E. În: Rev. Inst. Fr. Petrole, **13**, 1958, p. 782.
9. Carlson, O. și Colburn, A. P. În: Ind. Engng. Chem., **34**, 1942, p. 581.


# BREVETE


*Înregistrat: 04.02.66*
*Publicat: 04.03.68*


### BREVET Nr. 50 479

*Procedeu de obținere a dietilbenzenului*


Autori: ing. Vladimir Mocearov
chim. Georgeta Csomontanyi
ing. Mihai Mihăilescu


Invenția se referă la obținerea dietilbenzenului din etilbenzen rezultat la reformarea catalitică a benzinelor.

Procedeul descris duce la obținerea dietilbenzenului cu un conținut redus de isomer orto și cu randament și selectivitate ridicată, raportat la totalul de produși alchilați formați. Etilbenzenul de reformare catalitică este disproporționat în prezența unui complex catalitic pe bază de clorură de aluminiu și hidrocarburi aromate, la temperatura de 80—100°C și presiune atmosferică, asigurîndu-se astfel obținerea de meta- plus paradietilbenzen cu un randament de 33% și ortodietilbenzen cu un randament de 1,5%, cu o selectivitate de 93—95% exprimată în dietilbenzeni la total alchilbenzeni formați. Proporția complexului catalitic față de etilbenzen este, în general, de 1 . . . 10%, de preferință 5%.

Ca detalii de aplicare a procedeului se dau următoarele:

— complexul catalitic se recirculă în proces cu completarea clorurii de aluminiu în limita solubilității acesteia în produsul de reacție;

— polialchilbenzenii formați în proporție de 2—2,5% greutate, reprezentînd în majoritate trietilbenzen, se recirculă în proces;

— benzenul rezultat ca subprodus se utilizează în alte scopuri.

Procedeul prezintă următoarele avantaje:

— simplifică procesul de obținere a dietilbenzenului, întrucît nu necesită faza de obținere a etilenei;

— realizează randamente de 33—34% greutate dietil benzen cu o proporție redusă de isomer orto;

— necesită o aparatură simplă.


*Înregistrat: 04.07.66*
*Publicat: 15.01.68*


### BREVET Nr. 49 135

*Procedeu și instalație pentru obținerea monoaminelor aromatice*


Autori: chim. Ana Pîrvulescu
ing. Justin Herșcovici
ing. Coloman Lenart
ing. Cornel Craiu
chim. Tudor Petrișor
ing. Teofil Bota
ing. Mircea Nicoloiu


Invenția se referă la un procedeu continuu și la o instalație pentru obținerea monoaminelor aromatice prin reducerea catalitică a mononitroderivaților corespunzători.

Procedeul conform invenției folosește ca agent reducător gaz de la sinteza amoniacului, proaspăt sau de purjă, cu un conținut de 65—80% hidrogen sau gaze recirculate conținînd 50—60% hidrogen și un catalizator de cupru-aluminiu a cărui activitate diferențiată crește progresiv în sensul circulației materialelor supuse reducerii, variabilitatea obținîndu-se la preparare și reactivare prin reglarea raportului de recirculare orară a volumului de hidroxid de sodiu, operația de reducere avînd loc la temperaturi cuprinse între 220—280°C și presiuni de 0,5—5 atmosfere cu rapoarte molare gaz/nitroderivat 10—25, preferabil 15, și hidrogen/mononitroderivat 7—19, preferabil 8,5, la viteze volumetrice cuprinse între 0,1—0,7, preferabil 0,4—0,5 kg nitroderivat/l catalizator și oră.

Instalația pentru realizarea procedeului se compune din două circuite paralele, unul de reducere și altul de preparare și reactivare a catalizatorului grupate pe un reactor, circuitul de reducere fiind compus dintr-un omogenizator în care se introduc reactanții, un reactor propriu-zis cu manta, un condensator de produse de reacție, un vas separator-decantor și o suflantă de recirculare a gazelor de reacție, iar circuitul de preparare și regenerare a catalizatorului fiind compus din același reactor, dintr-un vas pentru soluția de hidroxid de sodiu și dintr-o pompă de recirculare a soluției de hidroxid de sodiu.

W. Kraft

PROBLEME ACTUALE ALE CALCULAȚIEI PREȚULUI DE COST AL PRODUCȚIEI ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ

# Criterii de repartiție a cheltuielilor indirecte

În întreprinderile chimice, prețul de cost reprezintă un indicator esențial al activității economico-productive desfășurate în decursul fiecărei perioade. Prin mărimea lui se evidențiază în orice moment nivelul costurilor atinse în legătură cu consumul de materii prime, semifabricate, utilități, manoperă etc., în condițiile fabricației fiecărui produs chimic.

În prețul de cost al produselor chimice se includ cheltuieli diverse pe care le generează activitatea productivă desfășurată în anumite verigi (instalație, secție) în cadrul întreprinderii în ansamblu. Înregistrarea și concretizarea cheltuielilor de producție în legătură cu activitatea fiecărei instalații de fabricație și pentru fiecare proces în parte permit să se localizeze și să reflecte în mod specific și diferențiat volumul acestor cheltuieli în prețul de cost, pe produs atît sub forma costurilor directe de producție, cît și sub forma costurilor indirecte. Modul de reflectare a cheltuielilor este dependent de condițiile desfășurării procesului de fabricație, care determină atît natura cheltuielilor, cît și nomenclatura acestor cheltuieli.

Pe baza nomenclaturii cheltuielilor de producție pe articole de calculație prețul de cost stabilit pentru fiecare produs chimic include la fiecare loc de producție următoarele costuri: costurile directe pe care le determină consumul nemijlocit de materii prime semifabricate, materiale auxiliare, combustibil tehnologic, energie electrică tehnologică etc., precum și cele antrenate de consumul specific de manoperă directă; costurile indirecte ce revin pe unitatea de produs (t, buc) în funcție de activitatea secției de fabricație sau a întreprinderii în general.

Pornind de la volumul total al cheltuielilor de producție pe care le ocazionează activitatea complexă desfășurată în întreaga întreprindere chimică și care se poate evidenția cu ajutorul nomenclaturii pe elemente primare ($NEP$) conform relației:

$$C_{tot}^{NEP} = C_{mp} + C_{ma} + C_{comb} + C_{en+apă} + C_{sal} + C_{contr} + C_{amort} + C_{iln} + C_{div}$$

($C_{tot}^{NEP}$ reprezintă cheltuielile totale de producție, în care se includ cheltuielile cu materiile prime ($C_{mp}$), cu materiale auxiliare ($C_{ma}$), cu combustibil ($C_{comb}$), cu energia și apa ($C_{en+apă}$), cu salariile de bază și suplimentare ($C_{sal}$), cu contribuții asupra salariilor ($C_{contr}$), cu amortizarea fondurilor fixe ($C_{amort}$), cu introducerea tehnicii noi ($C_{iln}$), cheltuieli diverse ($C_{div}$, alte cheltuieli bănești)) se observă că toate aceste cheltuieli pot și trebuie să se regăsească în prețul de cost al produselor calculate și repartizate în funcție de specificul activității fiecărui loc de producție fie prin costurile directe, fie prin cele indirecte.

Sub forma costurilor directe se regăsesc în prețul de cost pe produs, o mare parte dintre cheltuielile ocazionate de activitatea de producție. Aceste costuri sînt legate nemijlocit de condițiile fabricației, iar mărimea lor poate fi determinată, urmărită și controlată riguros (pe baza consumului specific de materie primă etc.).

Prin costurile indirecte ce se includ în prețul de cost al produselor, se evidențiază tocmai acea cotă-parte a cheltuielilor de producție care fiind determinate de activitatea secțiilor sau întreprinderii, nu pot fi legate nemijlocit de condițiile fabricației. Din aceste motive ele se repartizează în mod aproximativ prin diferite metode (sau „chei").

Prin activitatea complexă desfășurată în cadrul secțiilor productive și a întreprinderii chimice în ansamblu, nivelul cheltuielilor indirecte prezintă o pondere destul de ridicată în totalul cheltuielilor de producție, precum și în prețul de cost al produselor.

În calculația prețului de cost, repartiția acestor cheltuieli ridică uneori probleme deosebite întrucît se urmărește o determinare cît mai exactă a cotei-părți stabilite. Se înțelege că în rezolvarea acestor probleme se ține seama întotdeauna de specificul evidenței acestor cheltuieli și bineînțeles de complexitatea producției desfășurate în întreprindere.

În cele ce urmează se discută problemele teoretice și practice privind repartiția principalelor categorii sau grupe de cheltuieli indirecte, și anume cheltuielile secțiilor de fabricație și cheltuielile generale ale întreprinderii. Alte cheltuieli, de exemplu, cheltuielile din afara producției (legate de desfacere) etc., prezintă o pondere mult mai redusă, iar problemele repartiției lor se rezolvă similar.

De asemenea se sintetizează și se evidențiază căile și mijloacele necesare în vederea repartiției cît mai exacte a cheltuielilor indirecte, precum și a calculării cît mai riguroase a prețului de cost al produselor chimice.

★

În cadrul întreprinderilor chimice, cheltuielile indirecte sînt ocazionate atît de desfășurarea unor activități secundare (întreținere, reparații), cît și de activitatea de conducere, organizare etc. la nivelul secțiilor de producție sau al întreprinderii în ansamblu. Aceste cheltuieli survin în legătură atît cu procesul de producție, precum și în afara acestuia (în legătură cu desfacerea).

Cheltuielile indirecte de producție se urmăresc și se înregistrează, după natura lor, în cadrul unei evidențe distincte, riguroase (pentru cheltuielile de secție, fișele de cont 130.01.130.02,. . ., pentru cheltuielile generale de întreprindere, fișele de cont 134.01, 134.02,. .) Aceste cheltuieli apar astfel evidențiate și concretizate diferențiat cu ajutorul datelor contabilității, la diferite niveluri de activitate în cadrul întreprinderii chimice.

Volumul cheltuielilor indirecte, generate de activitatea desfășurată în decursul fiecărei perioade, sînt înregistrate întotdeauna paralel și bineînțeles în legătură cu volumul producției obținute.

În funcție de nomenclatorul și de diversitatea produselor fabricate în întreprindere, în repartiția cheltuielilor indirecte pe unitatea de produs se pot aplica următoarele criterii: diviziunea simplă, coeficienții de echivalență, coeficientul de suplimentare. În legătură cu acestea, se vor evidenția și exemplifica în continuare principalele elemente teoretice și practice ce se profilează și se vor generaliza aspectele efective întîlnite în întreprinderi.

A. **Criteriul diviziunii simple** se aplică în repartiția cheltuielilor indirecte, în cadrul întreprinderilor chimice în care în secții și instalații de fabricație se obține cîte un singur produs (prestație, serviciu), procesul tehnologic și utilajul folosit fiind profilate pentru o producție omogenă.

În aceste condiții, cheltuielile indirecte înregistrate și colectate de-a lungul fiecărei perioade se evidențiază în strînsă dependență (și proporție) cu volumul fizic al producției obținute, care concretizează rezultatele activității desfășurate în același interval.

Pe baza unui simplu raport, adică pe „*criteriul diviziunii simple*" a volumului cheltuielilor indirecte total evidențiate ($C_{IND}$), asupra producției obținute ($Q$ exprimată în unități naturale), rezultă cota-parte de cheltuieli indirecte ($c_{ind}$) ce se repartizează în prețul de cost al produsului, printr-un *calcul riguros*, conform relației:

$$c_{ind} = \frac{C_{IND}}{Q} \ldots (= \text{lei/t, buc.})$$

*Exemplul 1.* În secțiile auxiliare din cadrul unei întreprinderi chimice, prin funcționarea și exploatarea instalațiilor energetice, s-a obținut, în decursul unei perioade de activitate, energie termică: $Q = 1\,634\,500$ Gcal.

Cheltuielile indirecte ocazionate de întreținerea și funcționarea utilajului ($C_{IFU}$), cît și de activitatea generală a secției ($C_{GS}$), înregistrate și colectate paralel și în legătură cu energia obținută, reprezintă: $C_{IFU} = 13\,562\,470$ lei; $C_{GS} = 2\,489\,730$ lei.

Volumul acestor cheltuieli indirecte, ocazionate de activitatea secției energetice, revine repartizat cotă-parte pe unitatea de energie obținută conform relației:

$$C_{ind} = \frac{C_{IND}}{Q} = \frac{13\,562\,470 + 2\,489\,730}{1\,634\,500} = \ldots = 9{,}92 \text{ lei/Gcal}$$

Aceste costuri indirecte adăugate în calculul costurilor directe ($c_d$) generate de obținerea energiei (riguros determinate pe baza consumului specific de combustibil etc.), să presupunem 24,63 lei/Gcal, permit să se determine prețul de cost de secție ($p_s$), și anume:

$$p_s = c_d + c_{ind} = \ldots = 34{,}55 \text{ lei/Gcal.}$$

cu care energia se livrează celorlalte secții de fabricație din cadrul întreprinderii chimice, ce consumă semifabricate și energie pentru obținerea producției de bază.

*Exemplul 2.* În cadrul unei fabrici de azotat de amoniu, în legătură cu obținerea unui volum de 26 800 t producție, în decursul unei perioade de activitate au fost înregistrate, în același interval, următoarele cheltuieli: cheltuieli indirecte ocazionate de activitatea desfășurată în cadrul secțiilor de fabricație ($C_{SF}$, cheltuieli colectate în fișe distincte ținînd seama de natura lor) totalizează 4 563 820 lei; cheltuieli indirecte, ocazionate de activitatea desfășurată la nivelul întreprinderii în ansamblu ($C_{GI}$, cheltuieli generale ale întreprinderii colectate după natura lor în fișe distincte) totalizează 1 325 640 lei.

Calculul costurilor indirecte ce revin cotă-parte pe unitatea de produs se bazează după cum s-a arătat, pe diviziunea simplă a cheltuielilor colectate, la volumul fizic al producției, conform relației:

$$c_{ind} = \frac{C_{IND}}{Q} = \ldots = \frac{C_{SF}}{Q} + \frac{C_{GI}}{Q} = 170{,}4 + 54{,}46 = 224{,}86 \text{ lei/t.}$$

Avînd în vedere volumul costurilor directe $c_d$, generate de fabricație, să presupunem 498,76 lei/t, se poate include treptat cota-parte a cheltuielilor indirecte, repartizate în prețul de cost al produsului, și anume:

— în prețul de cost de secție, calculat: $p_s = \ldots = 498{,}76 + 170{,}4 = 669{,}16$ lei/t;

— în prețul de cost de uzină calculat: $p_u = \ldots = 669{,}16 + 54{,}46 = 723{,}62$ lei/t.

B. **Criteriul coeficienților de echivalență,** se aplică în repartizarea cheltuielilor indirecte în cadrul întreprinderilor chimice, în care în secții și instalații de fabricație se obțin fie o gamă de produse cu o tehnologie similară, fie sortimente ale aceluiași produs (de exemplu: acizi, reactivi, în concentrații diferite, produse cu un conținut diferit de substanță activă sau utilă, sortimente de produs din prelucrarea materialelor plastice etc.).

În aceste condiții, cheltuielile indirecte, ocazionate de activitatea desfășurată în secții sau întreprinderi în ansamblu, sînt înregistrate de-a lungul unei perioade și evidențiate paralel și în legătură cu volumul total de producție echivalentă ($Q_e$ exprimată în unități natural convenționale). Această producție este determinată pe baza cantităților efective obținute din fiecare produs $q_j$ și a coeficienților de echivalență calculați ($E_j$) *.

Cota-parte a cheltuielilor indirecte ce revine pe unitatea de produs $c_{ind_j}$ se stabilește astfel *printr-un*

* Calculul coeficienților de echivalență se axează pe caracteristicile tehnologice și economice ce diferențiază fabricația fiecărui produs în parte ($k_1, k_2, \ldots k_n$; de exemplu: timpul de obținere, productivitatea utilajului etc.).

În aceste condiții se ia unul dintre produse ca produs de bază în calcule (de obicei produsul din care se fabrică cea mai mare cantitate).

Pentru celelalte produse, cantitățile efective se pot transforma în cantități echivalente din produsul de bază conform relațiilor:

$$q_1 \cdot E_1 + q_2 \cdot E_2 + \ldots q_n \cdot E_n = \sum_{j=1}^{n} q_j \cdot E_j = (\Sigma q_{e_j}) = Q_e$$

$$E_1 = k_1/k_e \; ; \; \ldots \; ; \; E_j = k_j/k_e ; \; \ldots \; ; \; E_n = k_n/k_e$$

*calcul riguros*, fundamentat prin relaţiile:

$$c_{ind_e} = \frac{C_{IND}}{Q_e}\ ;\quad c_{ind_j} \cdot = c_{ind_e} \cdot E_j;$$

($Q_e = \sum_{j=1}^{n} q_j \cdot E_j$ ; $j = 1,2,\ldots, n$ fiind nomenclatorul produselor; restul notaţiilor sînt evidenţiate în text).

*Exemplul 3.* În secţia de fabricaţie a acizilor graşi, din cadrul unei întreprinderi, cheltuielile ocazionate de activitatea desfăşurată la nivelul secţiei de fabricaţie în decursul unei perioade totalizează 3 627 800 lei.

Volumul fizic al producţiei de acid gras total obţinut se exprimă în unităţi natural-convenţionale prin cantitatea echivalentă de acid gras sintetic distilat, fracţiunea $C_{10}$—$C_{20}$ (produs-etalon), şi anume 14 568 t în decursul aceluiaşi interval.

În aceste condiţii, cota-parte de cheltuieli indirecte ce revine pe unitatea de produs echivalent (etalon) rezultă în calcul conform relaţiei evidenţiate $c_{ind_e} = \frac{C_{IND}}{Q_o} = \frac{3\,627\,800 \text{ lei}}{14\,568 \text{ t}} = 248{,}74$ lei/t. Costurile indirecte ce se repartizează în preţul de cost pe tona de produs efectiv reies, de exemplu, pentru tona de fracţiune $C_5$—$C_9$, conform relaţiei generale amintite, astfel:

$$c_{ind_j} = c_{ind_e} \cdot E_j = \ldots = 248{,}74 \cdot 1{,}09 = 269{,}43 \text{ lei/t}$$

(similar se calculează costurile indirecte ce revin asupra tonei de produs din alte fracţiuni, cunoscîndu-se coeficientul de echivalenţă calculat, şi anume: pentru fracţiunea $C_5$—$C_{10}$ — 1,02; pentru fracţiunea $C_{19}$—$C_{22}$ — 0,98 etc.).

*Exemplul 4.* În cadrul unei uzine de anvelope, cheltuielile înregistrate în decursul unei perioade de activitate în legătură cu activitatea secţiilor de fabricaţie (în total 6 783 529 lei), precum şi cu activitatea generală a întreprinderii (în total 1 847 563 lei), sînt colectate şi evidenţiate în legătură cu producţia totală echivalentă de 53 489 buc. anvelope, autotractor (AT), obţinută în acelaşi interval (exprimată ţinînd seama, să presupunem, de sortimentul de anvelope AT 900—12, din care întreprinderea obţine cele mai mari cantităţi).

În aceste condiţii, cota-parte a cheltuielilor indirecte ce se repartizează pe unitatea de produs de bază rezultă în calcul conform relaţiei amintite:

$$c_{ind_e} = \frac{C_{IND}}{Q_e} = \ldots = \frac{(6\,783\,529 + 1\,847\,563) \text{ lei}}{53\,489 \text{ buc.}} =$$

$$= 126{,}72 + 34{,}59 = 161{,}31 \text{ lei/buc. anvelopă AT 900—12.}$$

Costurile indirecte ce revin pe bucată anvelopă din fiecare sortiment se calculează pe baza relaţiei cunoscute: $c_{ind_j} = c_{ind_e} \cdot E_j$. Astfel, de exemplu, pentru anvelopele AT 670—15: $c_{ind_j} = 161{,}31.0{,}2755 = 44{,}39$ lei/buc. pentru anvelopele AT 475—16: $c_{ind_j} = 161{,}31 \,.\, 0{,}1376 = 22{,}31$ lei/buc. etc.

Ţinînd seama de precizările făcute, precum şi de exemplele date, se observă că criteriul coeficienţilor de echivalenţă utilizat în repartizarea cheltuielilor indirecte lărgeşte, de fapt, posibilitatea de repartiţie şi calcul al costurilor indirecte prin raportul direct (prin diviziunea simplă) al volumului cheltuielilor totale înregistrate la volumul fizic al producţiei. Asemenea metode („chei") de repartiţie îşi găsesc o sferă largă de aplicare în întreprinderile chimice (mai ales în legătură cu cheltuielile indirecte de secţie). Trebuie amintit, de asemenea, că aceste criterii de repartiţie servesc în egală măsură şi la stabilirea preţului de cost integral pe produs.

O aplicaţie importantă a coeficienţilor de echivalenţă, şi anume în legătură mai ales cu repartiţia cheltuielilor cu întreţinerea şi funcţionarea utilajului, se concretizează prin aşa-numitul *criteriu „coeficient utilaj-oră" (maşină-oră)* *. Acest criteriu se aplică în cadrul întreprinderilor în care secţiile de fabricaţie obţin produsele (într-un nomenclator mai larg sau mai restrîns) pe baza unor procese şi utilaje (maşini, aparate) diferenţiate. De-a lungul procesului de fabricaţie desfăşurat pe faze tehnologice, utilajul este grupat după natura operaţiilor efectuate.

În astfel de condiţii de funcţionare a utilajului tehnologic, cheltuielile ocazionate de întreţinerea şi funcţionarea utilajului ($C_{IFU}$, urmărite pe baza unei evidenţe distincte a cheltuielilor, după natura lor, şi anume: cheltuieli cu întreţinerea-reparaţii, cheltuieli cu amortizarea utilajului etc.), se pot repartiza printr-un *calcul riguros* pe unitatea de produs.

Aspectele determinării cotei-părţi de cheltuieli ce revine pe unitatea de produs, etapele şi tehnica folosite, sînt de data aceasta mult mai laborioase; ele se vor evidenţia, în cadrul unui exemplu cifric, în cele ce urmează.

*Exemplul 5.* Într-o secţie de fabricaţie, procesul de prelucrare a materialelor şi de obţinere a produselor se desfăşoară de-a lungul unor faze tehnologice diferenţiate, în cadrul cărora utilajele, (maşini, aparate, agregate) grupate după natura operaţiilor efectuate sînt caracterizate conform datelor din tabela 1, pe baza evidenţei întreprinderii.

**Tabela 1**

| Utilaje, caracteristici | Grupa I | Grupa II | Grupa III | ... |
|---|---|---|---|---|
| — Valoarea, I lei/buc | 140 000 | 154 000 | 182 000 | ... |
| — Putere instalaţii kW/buc | 18 | 16,2 | 19,8 | ... |
| ... | | | | |
| — Ore de funcţionare în decursul unei perioade, total utilaj, h | 36 800 | 45 200 | 28 300 | ... |

* Conform instrucţiunilor M.I.Ch. privind aplicarea „Regulilor de bază", astfel de criteriu de repartiţie a cheltuielilor indirecte se aplică în fabricile de celuloză, hîrtie şi confecţii.

În cadrul secției de fabricație, cheltuielile indirecte $C_{IFU}$ înregistrate și colectate în decursul intervalului, care se studiază, totalizează 1 324 522 lei.

În acest caz, în repartiția $C_{IFU}$ se pornește de la calculul unor coeficienți parțiali de echivalență $e_p$, stabiliți ținînd seama de natura cheltuielilor indirecte. Valoarea acestor coeficienți se calculează pe baza caracteristicii fiecărui grup de utilaj, în felul următor:

— cheltuielile de întreținere-reparații se consideră proporționale cu mărimea și valoarea utilajului. Luînd drept caracteristică de bază valoarea utilajului din grupa I, pentru celelalte grupe de utilaj rezultă

$$\text{coeficienții parțiali: } e_{p_{II}} = \frac{k_{II}}{k_I} = \frac{154\,000 \text{ lei}}{140\,000 \text{ lei}} =$$

$$= 1{,}1\,;\ e_{p_{III}} = \ldots = 1{,}3\ldots,;$$

— cheltuielile ocazionate de amortizări apar proporționale cu valoarea utilajului, coeficienții parțiali rezultați fiind cei calculați etc.

În continuare, în calcul se ține seama de ponderea diferitelor cheltuieli indirecte $\gamma_C$ în totalul $C_{IFU}$ și astfel se stabilește și se reliefează valoarea unor coeficienți parțiali ponderați $e'_p$, conform relației: $e'_p = e_p \cdot \gamma_C$.

Valoarea acestor coeficienți parțiali se integrează în mărimea unui coeficient unic total (și anume: $E = \Sigma e'_p$) cu ajutorul căruia se echivalează, se transformă numărul de utilaj-ore efective lucrate ($O$, rezultat din datele evidenței economice) într-un număr de utilaj-ore convenționale (și anume: $O_e = O.E.$) a căror mărime se poate centraliza și totaliza ($O_{e_{tot}} = \Sigma O_e$), ceea ce face posibilă raportarea volumului total de cheltuieli $C_{IFU}$ și stabilirea coteiparți de cheltuieli indirecte ce revin pe ora convențională de funcționare a utilajului ($c_{ifu_e}$), conform relației:

$$c_{ifu_e} = \frac{C_{IFU}}{O_{e_{tot}}} \ldots (= \text{lei/oră. conv.}).$$

Pentru a se evidenția cota-parte a cheltuielilor ce revin pe ora efectivă de funcționare a utilajului ($c_{ifu_{ef}}$) în calcul se aplică coeficientul unic total, și anume:

$$c_{ifu_{ef}} = c_{ifu_e} \cdot E$$

Pînă în această etapă de lucru, rezultatele obținute în calcule se pot urmări din datele tabelei 2 (notațiile folosite sînt cele din text).

Pe baza acestui calcul riguros se cunoaște cota-parte a cheltuielilor ocazionate de întreținerea și funcționarea utilajului ce urmează să se includă în prețul de cost al fiecărui produs obținut.

În cazul în care, de exemplu, se calculează prețul de cost al unui produs, pentru fabricația căruia au fost necesare un anumit număr de ore de funcționare a utilajului $O_j$, și anume: 3,5 ore/kg pentru utilajul din grupa I; 4,5 ore/kg pentru utilajul din grupa a II-a; 2 ore/kg pentru utilajul din grupa a III-a etc., se poate stabili ușor volumul costurilor indirecte prilejuite de întreținere-funcționare ($C_{ifu_j}$) în prețul de cost al produsului, conform relației:

$$c_{ifu_j} = c_{ifu_{ef}} \cdot o_j.$$

În exemplul luat rezultă:

$$c_{ifu_j} = 3{,}5 \times 8{,}66 + 4{,}5 \times 12{,}79 + 2 \times 15{,}24 =$$

$$= 117{,}10 \text{ lei/kg.}$$

C. **Criteriul coeficienților de suplimentare** se aplică atît în repartiția cheltuielilor indirecte ale secțiilor de fabricație, cît și — mai ales — în repartiția cheltuielilor generale ale întreprinderii, în cadrul întreprinderilor chimice, în care secțiile și instalațiile de fabricație, precum și întreprinderea în ansamblu obțin o gamă largă de produse cu tehnologie diferențiată.

Complexitatea producției desfășurate și caracterul ei eterogen, nomenclatorul larg de produse obținute în întreprinderile chimice, nu permit de obicei folosirea unor criterii directe de repartiție riguroasă și aceasta mai ales în legătură cu cheltuielile indirecte generale ale întreprinderii.

În aceste condiții, volumul cheltuielilor indirecte trebuie să fie repartizate pe baza unei proporționalități judicioase, aplicată în așa fel, încît în căile (sau „cheile") de repartiție folosite de evidență și calculație să se reflecte aspectele efective ale contribuției acestor cheltuieli la activitatea desfășurată în legătură cu obținerea producției (ceea ce reieșea mai evident în cazul raportului direct stabilit prin criteriile menționate).

**Tabela 2**

| CIFU | | | Utilaj tehnologic | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | grupa I | | grupa a II-a | | grupa a III-a | | |
| denumire | valori | $\gamma C^{(\%)}$ | $e_p$ | $e'_p$ | $e_p$ | $e'_p$ | $e_p$ | $e'_p$ | ... |
| Întreținere-reparații | 386 865 | 29,3 | 1 | 0,29 | 1,1 | 0,32 | 1,3 | 0,38 | ... |
| Amortizări | 594 539 | 44,8 | 1 | 0,45 | 1,1 | 0,495 | 1,3 | 0,585 | ... |
| . . . | ... | ... | | ... | | ... | | ... | |
| Total | 1 324 522 | 100 | | 0,94 | | 1,39 | | 1,64 | ... |
| E | | | | 0,94 | | 1,39 | | 1,64 | |
| O (utilaj, ore efective) | | | | 36 800 | | 45 200 | | 28 300 | ... |
| $O_e$ (utilaj, ore convenționale) | | | | 34 600 | | 62 800 | | 46 400 | ... |
| $c_{ifu_e}$ (lei/oră convenționale) | | | 1 324 522 lei/143 800 utilaj. ore = 9,22 | | | | | | |
| $c_{ifu_{ef}}$ (lei/oră efectivă) | | | | 8,66 | | 12,79 | | 15,24 | |

În sensul precizat, repartizarea cheltuielilor indirecte se poate axa pe criteriul „coeficienților de suplimentare", menit să ducă la un *calcul destul de riguros* al cotei-părți a costurilor indirecte ce revin în prețul de cost pe unitatea de produs, în măsura în care se corelează acest calcul cu determinarea costurilor directe pe produs.

Dacă se ține seama de faptul că în prețul de cost al fiecărui produs din întreprindere $p_j$ se diferențiază calculul costurilor directe $c_d$ de cel al costurilor indirecte $c_{ind}$, și anume:

$$p_j = c_{d_j} + c_{ind_j};$$

($j = 1, \ldots n$, fiind numărul de produse), atunci volumul costurilor indirecte se poate aprecia cu ajutorul unui coeficient $\rho$ (procentual determinat de obicei), aplicat asupra unei baze de calcul $b_{ij}$, inclusă în costurile directe ale fiecărui prcdus, conform relațiilor:

$$c_{ind_j} = \frac{\rho_i}{100} \cdot b_{ij}; \quad \sum_{i=1}^{m} b_{ij} = c_{d_j}; \quad \frac{b_{i_j}}{c_{d_j}} = \gamma_{b_{ij}}.$$

Așa cum se poate observa, cota-parte a cheltuielilor indirecte ce revin pe unitatea de produs se apreciază „suplimentînd" costurile directe cu ajutorul unui coeficient ponderat, conform relației:

$$p_j = c_{d_j} + c_{ind_j} = \ldots = c_{d_j}\left(1 + \frac{\rho_i}{100} \cdot \gamma_{b_{ij}}\right)$$

$\frac{\rho_i}{100} \cdot \gamma_{b_{ij}}$ — costuri indirecte apreciate prin coeficientul de suplimentare, de unde și denumirea criteriului de repartizare a cheltuielilor.

În fundamentarea acestui criteriu de repartiție, se pornește de la următoarele elemente, și anume:

— În componența costurilor directe stabilite pentru fiecare produs ($c_{d_j}$, $j = 1, 2 \ldots n$ fiind nomenclatorul de produse), costul materiei prime, semifabricate, utilități, manoperă, costurile de industrializare (incluzînd utilitățile și manopera) pot constitui, fiecare dintre ele, o bază de calcul pe produs ($b_{ij}$; $i=1,2,\ldots,m$, fiind costurile cu materia primă etc. incluse în costurile directe pe produs). Rezultă astfel:

$$c_{d_j} = \sum_{i=1}^{m} b_{ij}.$$

În activitatea desfășurată pe întreaga întreprindere chimică, cheltuielile totale, ocazionate de consumul de materii prime, semifabricate, utilități, manoperă etc, se pot evidenția și concretiza, constituind o bază globală de calcul ($B_i$ diferențiată ținînd seama de natura costurilor) ce se regăsește pe toate produsele. După cum se observă:

$$B_i = \sum_{j=1}^{m} \sum_{i=1}^{m} b_{ij}; \quad \text{sau} \quad B_i = \sum_{\substack{i=1 \\ 0=1}}^{\substack{j=n \\ i=m}} b_{ij}.$$

În repartiția cheltuielilor indirecte se ia în considerație proporția ce se poate evidenția între costurile directe parțiale $b_{ij}$ și cele globale $B_1$ determinate de producție, privind aceleași cheltuieli, și anume: $b_{ij}/B_i = \pi_{ij}$.

Cu ajutorul acestui coeficient se proporționalizează și se apreciază volumul cheltuielilor indirecte ce revin pe unitatea de produs, conform relației: $c_{ind_j} = C_{IND} \cdot \pi_{ij}$ ($C_{IND}$ fiind cheltuielile totale colectate după natura lor la nivelul secțiilor și mai ales al întreprinderii în ansamblu, în decursul unei perioade de activitate).

Așa cum s-ar putea observa prin elaborarea oricărui calcul efectiv, mărimea coeficientului de proporționalitate $\pi_{ij}$ rezultă derizorie (de ordinul a $10^{-5}$ de obicei), disproporționată practic față de mărimea cheltuielilor indirecte (de ordinul a $10^6$ de obicei) a căror repartiție exactă se urmărește. Desfășurarea unui astfel de calcul, deși legată vădit de aspectele activității economico-productive, ar fi practic inoperantă; de aceea, relația menționată se scrie și se aplică sub forma:

$$c_{ind_j} = C_{IND} \cdot \frac{b_{ij}}{B_i} = \ldots = b_{ij} \cdot \frac{C_{IND}}{B_i} = b_{ij} \cdot \frac{\rho_i}{100}$$

ceea ce permite ca determinarea cotei-părți a cheltuielilor indirecte pe unitatea de produs, în aceste cazuri, să se coreleze cu calculul unuia dintre componentele costurilor directe ($b_{ij}$ fiind baza de calcul) care se corectează sau se amplifică cu ajutorul unor „chei" de regie.

În general „cheia" de regie calculată $\rho$ exprimă:

— fie cota-parte a cheltuielilor indirecte de secție, și anume:

$$\rho_{sf} = \frac{C_{SF}}{B_i} \cdot 100,$$ evidențiind regia de fabricație;

— fie cota-parte a cheltuielilor generale de întreprindere, și anume:

$$\rho_{gi} = \frac{C_{GI}}{B_i} \cdot 100,$$ evidențiind regia generală calculată.

Valoarea acestor coeficienți exprimă, deci, mărimea medie a cheltuielilor indirecte repartizate asupra tuturor costurilor luate ca bază în calcule. Prin mărimea acestui coeficient se evidențiază gradul de contribuție totală a diferitelor activități și cheltuieli indirecte la desfășurarea producției generale în cadrul întreprinderii. Aplicarea acestei „chei" asupra bazei de calcul evidențiată pe produs permite să se lege activitatea și cheltuielile reliefate de condițiile proprii fabricației produsului respectiv, considerîndu-se un grad de contribuție egal și proporțional cu costul de obicei determinant.

Pe baza relațiilor amintite, în legătură cu stabilirea prețului de cost pe produs, valoarea „cheilor" de regie se aplică, după cum s-a văzut în determinarea costurilor indirecte. În calcul, aplicarea criteriului de suplimentare se axează în mod diferențiat fie pe calculul unor coeficienți unici, ținînd seama de una și aceeași bază globală în determinarea cheilor de regie (de exemplu, numai costul materiilor prime, numai costul manoperei etc.), fie pe calculul unor coeficienți selectivi, ținînd seama de o anumită bază globală de calcul, diferențiat abordată în determinări.

Modul în care se stabilesc și se aplică acești coeficienți reiese din exemplele următoare:

*Exemplul* 6. În cadrul unei întreprinderi chimice cheltuielile ocazionate de activitatea generală desfășurată în decursul unei perioade totalizează 4 937 823 lei ($C_{GI}$). În decursul aceleiași perioade, cheltuielile

generate de consumul de materii prime (cu ponderea cea mai mare în totalul cheltuielilor) reprezintă 32 758 350 lei ($B_i$).

„Cheia" de regie generală calculată pe întreprindere rezultată: $\rho_{gi} = \frac{C_{GI}}{B_i} = \ldots = 15{,}18\%$; acest coeficient se aplică în calculul costurilor indirecte de întreprindere, pentru fiecare dintre produsele întreprinderii (criteriul coeficientului unic de suplimentare) avînd în vedere o unică bază de calcul, și anume: costul materiilor prime ($c_{m_p}$) pe fiecare produs conform relației:

$$c_{ind_{gi}} = \frac{\rho_{gi}}{100} \cdot c_{mp}$$

Rezultatele determinărilor se pot urmări în tabela 3.

**Tabela 3**

| Costuri | Produsele întreprinderii | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | A | B | C | D | ... |
| Materii prime, lei/t | 463,5 | 286,3 | 974,2 | 637,4 | ... |
| Materiale auxiliare, lei/t | 96,7 | 88,6 | 213,5 | 169,3 | ... |
| ... | | | | | |
| Costuri indirecte generale, lei/t | 70,2 | 43,4 | 147,8 | 96,2 | ... |
| ... | | | | | |
| Preț de cost uzinal, lei/t | 975,42 | 587,42 | 1 683,25 | 1 106,89 | ... |

*Exemplul* 7. În cadrul unei întreprinderi se obțin produse diferențiate ca tehnologie pentru care evidența cheltuielilor de producție se urmărește pe fiecare „comandă" în parte.

În decursul unei perioade de activitate, ținînd seama de produsele obținute în întreaga întreprindere, coeficienții de regie calculați rezultă: $\rho_{sf} = 212{,}4\%$ ce se aplică asupra costului manoperei directe (acest cost avînd o pondere constantă și destul de importantă în costurile directe) și $\rho_{gi} = 11{,}5\%$, ce se aplică asupra prețului de cost de secție al produselor (întrucît activitatea generală a întreprinderii trebuie să contribuie la îndeplinirea sarcinilor tuturor secțiilor în legătură cu planul producției).

În aceste condiții, pentru fiecare produs obținut, în prețul de cost calculat, costurile indirecte se vor stabili și repartiza pe baza criteriului selectiv de suplimentare, după cum rezultă din datele prezentate în tabela 4.

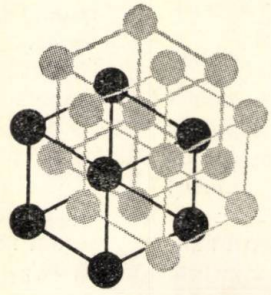
**Tabela 4**

| Costuri | Produsele întreprinderii | | | |
|---|---|---|---|---|
| | A | B | C | ... |
| *Costuri directe:* | | | | |
| Materii prime, lei/t, kg | 1 894,35 | 984,65 | 2 093,68 | ... |
| . . . | | | | |
| Manoperă, lei/t, kg | 483,6 | 368,9 | 528,9 | ... |
| *Costuri indirecte:* | | | | |
| Regia de fabricație, * lei/t, kg | 1 032,6 | 786,7 | 1 127,5 | ... |
| Preț de cost de secție, lei/t, kg | 5 825,65 | 3 426,68 | 8 923,45 | ... |
| Regia generală, ** lei/t, kg | 670,5 | 393,8 | 1 028,55 | ... |
| . . . | | | | |
| Preț de cost uzinal, lei/t, kg | ... | ... | ... | ... |

* 212,4% aplicat asupra manoperei directe de produs;
** 11,5% aplicat asupra prețului de cost de secție.

Așa cum rezultă din cele subliniate și exemplificate, în întreprinderile chimice trebuie să existe posibilitatea de a calcula cît mai exact prețul de cost al produselor și de a repartiza cît mai riguros cheltuielile indirecte, avîndu-se în vedere importanța acestor aspecte în activitatea economică și financiară desfășurată. Pentru a se atinge acest obiectiv, se adoptă în cadrul determinărilor — criterii diferențiate, în funcție de specificul fabricației anumitor produse și mai ales — de gradul de contribuție al cheltuielilor indirecte la activitatea productivă desfășurată.

Elementele de bază teoretice, precum și practice evidențiate creează, în primul rînd, o imagine de sinteză asupra aspectelor repartiției cheltuielilor indirecte, mijloacelor și metodelor utilizate. Totodată, ele permit să se fundamenteze mai științific problemele repartiției cheltuielilor indirecte pe unitatea de produs și să se elaboreze mai exact calculațiile de preț de cost. Însușirea acestor elemente, precum și adaptarea lor la specificul producției, extinderea unor metode judicioase de repartiție în cadrul subramurii industriale (de exemplu, extinderea criteriului „coeficienților utilaj-oră); stabilirea — mai ales — a unei metodologii mai unitare, ținînd seama de elementele amintite, trebuie să contribuie la crearea unei pîrghii necesare obținerii unei eficiențe maxime în activitatea economică a întreprinderilor chimice, ceea ce se va concretiza printr-un coeficient superior de rentabilitate atins, datorită unui volum cît mai redus de cheltuieli indirecte repartizate pe unitatea de produs.



D. Marcus şi H. Ozarchevici

# CONSIDERAŢII ASUPRA ANALIZEI CANTITATIVE A PLATINEI DIN CATALIZATORII DE REFORMARE, UZAŢI

Valorificarea metalului preţios din catalizatorii de reformare uzaţi ridică numeroase probleme, dintre care cele analitice sînt de o importanţă deosebită. Caracteristicile acestor catalizatori uzaţi impun adoptarea unor anumite tehnici de lucru, pentru a se putea determina cu exactitate conţinutul de platină ceea ce prezintă o mare însemnătate atît pentru furnizor cît şi pentru rafinăriile care utilizează acest catalizator.

Dezvoltarea procesului de reformare catalitică a benzinei a impus numeroase studii pentru recuperarea metalului preţios după uzarea catalizatorului, aceasta avînd o influenţă hotărîtoare atît asupra consumului mondial de metale preţioase, cît şi asupra preţului de cost al catalizatorului. Dintre catalizatorii de reformare cu cea mai largă răspîndire se menţionează cei de platină pe alumină [1], cu un conţinut redus de nalogeni. Din punct de vedere structural şi al compoziţiei, catalizatorul uzat este net diferit de cel proaspăt [2], prezentînd impurificări accentuate în urma otrăvirii şi fixării pe suprafaţă a unor compuşi rezultaţi din proces sau antrenaţi cu reactanţii. O acţiune de eroziune are loc în urma utilizării îndelungate în curentul de gaze, iar sub acţiunea temperaturii se produc transformări fazice ale suportului, care, simultan cu procesele de impurificare, duc la o scădere esenţială a activităţii. Aceşti factori determină apariţia unor granule dure alături de cele uşor friabile şi a unei importante cantităţi de praf în catalizatorul uzat. Compoziţia acestora este diferită în ceea ce priveşte conţinutul de metal preţios şi impurităţi. Antrenarea patului de suport, care limitează stratul de catalizator, poate constitui o altă sursă de neomogenitate a catalizatorului uzat.

Din punct de vedere analitic pentru a realiza o determinare corectă de platină în catalizatorii de reformare uzaţi, trebuie rezolvate dificultăţile care apar în cele trei etape principale şi anume:

*a)* recoltarea unor probe reprezentative;
*b)* pregătirea probei pentru analiză;
*c)* determinarea conţinutului de platină.

Pentru prima etapă, unele indicaţii sînt date în literatura de specialitate [3], subliniindu-se modul de fracţionare, separare magnetică etc. Se pot adopta măsuri şi utilaje corespunzătoare, care să asigure recoltarea din loturi mari de catalizator uzat a unor probe reprezentative. Acestea nu implică alte măsuri specifice, pentru acest material, decît măsurile necesare pentru a evita adsorbţia umidităţii sau pierderi de volatile de către probele recoltate. Suprafaţa specifică a catalizatorului uzat avînd încă o valoare ridicată este propice acestor procese.

Pentru a stabili valoarea acestei suprafeţe, s-a folosit metoda BET, găsindu-se că este cuprinsă între 120 şi 130 $m^2/g$. Deşi aceasta reprezintă numai o treime din suprafaţa specifică a catalizatorului proaspăt, ea este caracteristică unui material cu porozitate ridicată.

Din aceste consideraţii, în continuare se vor studia problemele ce apar în celelalte etape analitice. De fapt, trebuie remarcat că, deşi în ultimul deceniu au apărut sute de lucrări consacrate analizelor de platină, lucrări speciale pentru analiza catalizatorului de platină pe alumină sînt foarte puţine. Chiar într-o monografie [4] foarte recentă sînt citate doar patru lucrări consacrate acestui subiect. Deşi, în acest caz, problemele analitice se simplifică prin faptul că nu sînt prezente şi alte metale platinice, apar mari complicaţii datorită depozitelor de substanţe cărbunoase pe suprafaţa peletelor de catalizator uzat. Capacitatea adsorbantă ridicată a suportului aluminos şi conţinutul de impurităţi metalice, în special oxid feric sau compuşi ai sulfului completează lista factorilor care îngreuiază o determinare comodă a conţinutului de metal preţios. Din tabela 1 se constată că, în afară de impurităţile metalice, apare un conţinut important de siliciu, ceea ce implică o diferenţiere şi mai mare a mersului analizei catalizatorului uzat faţă de cea adoptată pentru catalizatorul proaspăt, care este uşor solubil în acizi.

★

Prima problemă care se pune în legătură cu determinarea conţinutului de platină în catalizatorul uzat este aceea de a-l raporta la o anumită formă cu greutate constantă a materiei prime — uscată sau calcinată. Problema nu este definitivată în literatură, despre dificultăţile ivite în analiza acestui material în urma variaţiilor în greutate ocupîndu-se lucrări recunoscute în domeniu [5]. Chiar dacă la recoltarea, omogenizarea şi păstrarea probelor se respectă măsuri stricte pentru a evita contactul îndelungat cu umiditatea atmosferică, acestea nu sînt suficiente pentru a asigura evitarea erorilor la determinarea umidităţii sau pierderilor la calcinare. Pentru soluţionarea acestor dificultăţi s-a găsit numai o lucrare [6] care necesită adoptarea unor utilaje şi ustensile speciale pentru a evita erorile

**Tabela 1**

ANALIZA SPECTRALĂ A PROBEI MEDII DE CATALIZATOR DE REFORMARE UZAT

| Elementul | Al | Fe | Si | Mg | Ca | Pb | Co |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Conţinut, % | element de bază | $10^{-1}$... proc. | $10^{-1}$... proc. | $10^{-1}$... 1 | $\sim 10^{-1}$ | $\sim 10^{-2}$ | $\sim 10^{-2}$ |
| **Elementul** | **Cu** | **Mo** | **Cr** | **Mn** | **Ti** | **Ag** | **Pt** |
| Conţinut, % | $10^{-3}$... $10^{-2}$ | $10^{-3}$... $10^{-2}$ | $10^{-3}$... $10^{-2}$ | $10^{-3}$... $10^{-2}$ | $10^{-3}$... $10^{-2}$ | $\sim 10^{-3}$ | $10^{-1}$ |

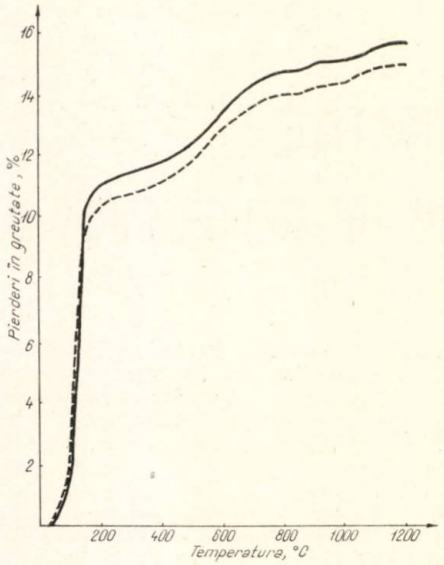



Fig. 1. Curbele termogravimetrice ale catalizatorului de reformare proaspăt de tipul platină/alumină.

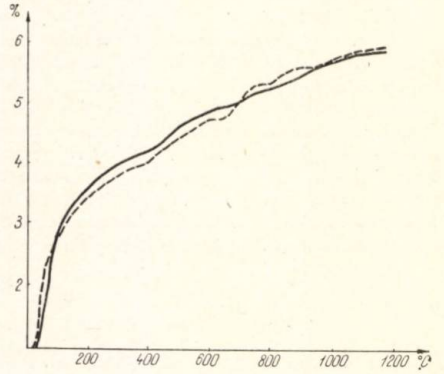



Fig. 2. Curbele termogravimetrice ale catalizatorului de reformare uzat.

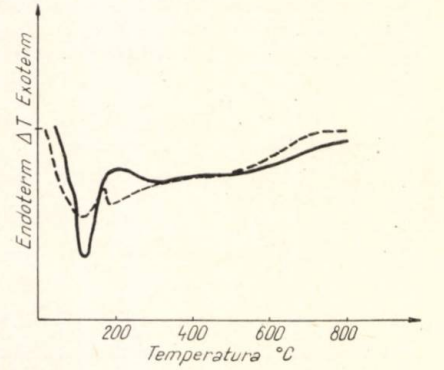



Fig. 3. Curbele termodiferențiale ale catalizatorului de reformare proaspăt și uzat de tipul platină/alumină.

la determinarea pierderilor de volatile: creuzete de platină de construcție anumită, exsicatoare cu vid menținute în camere cu umiditatea atmosferei controlată etc.

Încercările de a determina umiditatea în probe de catalizator uzat bine omogenizate și măcinate au dus la erori mari, în condițiile uscării prelungite la 105°C, și depunerii în exsicator a probelor în fiole de cîntărire obișnuite. S-a adoptat atunci următorul mod de lucru: probele se cîntăreau în creuzete introduse în fiole de sticlă speciale, cu șlif înalt de 45 mm. Aceste fiole foarte etanșe serveau atît la cîntăriri cît și la păstrarea probelor în cursul răcirii. Exsicatoarele cu clorură de calciu, chiar în condițiile în care nu au fost vidate, au dat satisfacție pentru reproductibilitate; folosirea exsicatoarelor cu acid sulfuric a dat rezultate foarte bune. Adoptînd aceste fiole, s-au evitat erorile constatate prin creșterea în greutate a probelor chiar în cursul cîntăririi în alte condiții.

În condițiile de lucru precizate, s-au urmărit, pe o probă omogenizată bine și fin măcinată, pierderile în greutate, în funcție de temperatura de uscare și de durată. Pierderile în greutate înscrise în tabela 2 dovedesc ușor că temperatura de

**Tabela 2**

PIERDERILE ÎN GREUTATE ÎN FUNCȚIE DE TEMPERATURA ȘI DE DURATA USCĂRII

| Temperatura, °C | 105 | 120 ± 1 | 125 ± 1 | 130 ± 2 |
|---|---|---|---|---|
| Pierderea, %, după... zile | | | | |
| 1 | 2,82 | 3,02 | 3,10 | 3,18 |
| 2 | 2,90 | 3,052 | 3,11 | 3,19 |
| 3 | 2,94 | 3,052 | 3,11 | |
| 4 | 2,99 | | | |
| 5 | 3,01 | | | |

105°C este insuficientă pentru o determinare corectă (valorile obținute la 110 și 115°C nu s-au înscris în tabelă). Din datele obținute rezultă că la temperaturi peste 120°C pierderile în greutate sînt constante. Diferențele între pierderile stabilite la diverse temperaturi peste 120°C se pot datora și substanțelor organice prezente.

În privința temperaturii și a duratei de calcinare, pentru determinarea pierderilor la calcinare (P.C.), nu s-au găsit în literatură date acceptate de toți cercetătorii. S-a propus temperatura de 1 100°C, timp de două ore, cu răcire în exsicatoare vidate, în nișe cu umiditatea atmosferei reglată [6]. Proba calcinată nu mai servește pentru determinarea conținutului de platină în acest scop luîndu-se o altă probă calcinată numai la la 600°C (nu peste această temperatură).

Aceeași temperatură este acceptată și în cazul atacului ulterior cu acid sulfuric pentru analiza platinei în catalizatorul uzat [7]. Este cunoscut că peste această temperatură transformările de fază ale suportului [8] duc la forme de alumină mai greu atacabile de acizi, transformările fiind mai avansate dacă se fac în prezența vaporilor de apă [9]. Aceasta justifică prudența de a nu calcina la temperaturi mai ridicate, deși eliminarea totală a substanțelor organice apare obligatorie atunci cînd determinarea platinei se face colorimetric. Din acest motiv, s-au adoptat temperaturi de calcinare mai ridicate, 900 și chiar 1 100°C un timp mai scurt (1/2 oră), în proba calcinată determinîndu-se colorimetric sau spectrofotometric platina. Pentru atacul avansat al suportului se folosesc, în acest caz, medii foarte agresive [10].

Pentru a stabili temperatura optimă de calcinare a catalizatorului de reformare uzat, s-au determinat curbele termogravimetrice a două probe în paralel cu probe de catalizator proaspăt (fig. 1). Se constată ușor că pierderile mari în greutate sînt pînă la 200°C în ambele cazuri, deși de ordine diferite. Pentru catalizatorul proaspăt apar trei paliere, la circa 800, 900 și 1 100°C. Lipsa substanțelor organice impurificatoare duce la concluzia că acestea corespund transformărilor de fază ale aluminelor hidratate, la 900°C definitivîndu-se transformarea în θ-alumină și la 1 100°C în α-alumină, deși apariția acestor faze are loc la temperaturi mai joase [8]. Pentru catalizatorul uzat, paliere apar la 600, 750 și, în final, la 1 100°C, ultimul fiind cel mai net (fig. 2). Deci, pentru a stabili corect valorile P.C.-ului trebuie făcute calcinări la aceste temperaturi, din care cea mai sigură este ultima, prezentînd un palier, la 100°C.

Apariția unor paliere mai atenuate la probele de catalizator uzat față de cel proaspăt trebuie atribuită transformărilor parțiale de fază ce au avut loc în cursul funcționării în coloanele de reformare.

Pentru elucidarea transformărilor de fază a suportului, s-au făcut curbele termodiferențiale pentru probe de catalizator proaspăt și uzat, care s-au redat în figura 3. Se constată

uşor că aceste curbe sînt diferite ca aspect de curba termodiferenţială a unei alumine hidratate. Procesul exoterm continuu pînă la temperatură de 800°C care se datoreşte substanţelor organice prezente în catalizatorul uzat, voalează curba termodiferenţială a acestuia. Dacă pentru cea mai mare parte din curbă nu se pot face aprecieri asupra transformărilor de fază ale suportului, pentru prima parte a curbei concluziile sînt evidente: pînă la 120°C procesul endoterm corespunde pierderii de apă; peste această temperatură încep procesele exoterme care se datoresc substanţelor organice prezente. Aceste date concordă cu rezultatele arătate în tabela 2. Curba termodiferenţială a catalizatorului proaspăt se apropie mai mult de cea a unei alumine hidratate, descompunerea compuşilor halogenaţi avînd un efect de valoare mai slab decît a substanţelor organice din catalizatorul uzat.

Pentru stabilirea P.C.-ului probelor de catalizator uzat, cîntărirea şi răcirea creuzetelor cu material s-au făcut în fiole. S-a obţinut astfel o bună reproductibilitate a rezultatelor, indiferent de temperatura de calcinare. Creuzetele calcinate în paralel şi răcite direct în exsicator vidat (simultan cu fiolele cu creuzete) au dat erori mari, care creşteau cu durata de păstrare în exsicator şi lipsa vidării acestuia. Cu cît temperatura de calcinare era mai ridicată, cu atît aceste erori erau mai mari. Temperatura minimă pentru eliminarea substanţelor organice şi compuşilor cu sulf s-a adoptat cea de 600°C, conform datelor din literatura de specialitate.

Pentru lămurirea problemei, dintr-o probă de catalizator uzat, fin măcinată şi foarte bine omogenizată, s-au făcut calcinări la diverse temperaturi, urmărindu-se pierderile de volatile. Rezultatele înscrise în tabela 3 duc la concluzii interesante.

**Tabela 3**

VALORILE P.C. ÎN CATALIZATORUL UZAT CALCINAT LA TEMPERATURI ŞI DURATE DIFERITE

| Temperatura, °C \ Durata, h | 1 | 2 | 4 |
|---|---|---|---|
| 600 | — | 5,61 | 5,62 |
| 700 | — | 5,85 | 5,94 |
| 800 | — | 6,12 | 6,22 |
| 900 | 6,25 | 6,29 | 6,41 |
| 1 000 | 6,46 | 6,49 | 6,50 |
| 1 100 | 6,74 | 6,75 | — |
| 1 200 | 6,77 | — | — |

La mărirea duratei de calcinare, pentru temperaturile scăzute (700—900°C), se remarcă o creştere a P.C.-ului, în timp ce la temperaturi ridicate (peste 1 000°C) aceste diferenţe dispar. Se observă constanţa valorilor la 1 100 şi 1 200°C, iar valorile obţinute la temperaturi inferioare se distanţează mai puţin în intervalul 900—1 000°C şi mai mult în intervalul 600—900°C.

Prezenţa substanţelor cărbunoase se remarcă în probele calcinate la temperaturi joase (600°C), care au un aspect cenuşiu după calcinare, culoarea deschizîndu-se în cazul creşterii temperaturii de calcinare (probele calcinate la 1 100—1 200°C sînt albe). Dizolvarea catalizatorului uzat făcîndu-se în mod obişnuit cu apă regală, se asigură un mediu puternic oxidant, substanţele organice distrugîndu-se; retratările cu apă oxigenată definitivează acest proces. Ca atare, eliminarea totală a substanţelor organice pentru a evita influenţele nefaste ale acestora în cazul metodelor colorimetrice este astfel asigurată.

Important este că probele calcinate la temperaturi mari (peste 1 100°C) şi durate mai lungi (peste o oră) nu trebuie prelucrate pentru determinarea platinei. Prin această calcinare au loc atît pierderi de platină prin formarea unor oxizi volatili [11] la temperaturi peste 1 000°C, cît şi o sinterizare a aluminei, care împiedică atacul efectiv al tuturor particulelor de material calcinat. Toate acestea duc la determinarea unor conţinuturi mai scăzute de platină în catalizatorul uzat, aşa după cum se vede în tabela 4.

**Tabela 4**

CONŢINUTUL DE PLATINĂ ÎN CATALIZATORUL UZAT, CALCINAT LA TEMPERATURI DIFERITE

| Temperatura, °C | 900 | 1 100 |
|---|---|---|
| Conţinutul de platină * | 0,3199 | 0,3143 |

* Cifrele sînt valorile medii a patru determinări, devierea faţă de valoarea medie fiind sub 1%.

Pe baza celor arătate şi în urma rezultatelor practice obţinute în numeroase analize efectuate pe catalizatorul uzat s-au tras următoarele concluzii: stabilirea P.C. trebuie făcută la 1 100°C, calcinarea durînd 2 ore; determinarea conţinutului de platină trebuie făcută pe altă probă de catalizator, calcinată la 900°C, maximum 2 ore, ambele probe rezultînd dintr-un material foarte bine omogenizat; dizolvarea probei calcinate la 900°C se face total, în cazul dizolvării la cald în acid fosforic şi prin repetate atacuri cu apă regală.

★

Pentru dizolvarea probelor, în vederea determinării conţinutului de metal preţios, s-a adoptat dizolvarea în apă regală, care asigură mediul de atac corespunzător [12]. De cele mai multe ori, însă pentru a desăvîrşi sau grăbi atacul, se folosesc şi alţi acizi la cald, de exemplu acidul sulfuric sau acidul fosforic. Ar trebui să se ţină seama de existenţa unui conţinut ridicat de silice (tabela 1) şi de aceea folosirea acidului fluorhidric în acest scop este indicată. Important este că dizolvarea să fie totală, ceea ce se realizează fie prin atac direct cu apă regală, fie prin atacul acidului clorhidric în curent de clor, adăugînd şi acid fluorhidric, fie folosind acid fosforic concentrat şi, în final, apă regală, ori numai acid fluorhidric la rece. Eficacitatea atacului se constată prin absenţa reziduului, soluţia obţinută trebuind să fie clară, pentru o bună acurateţă recomandîndu-se chiar o determinare nefelometrică a soluţiei rezultate [6].

Indiferent de modul de trecere în soluţie a probei, determinarea platinei se poate face prin metode gravimetrice sau colorimetrice (spectrofotometrice), primele fiind mult mai laborioase şi mai dificile decît ultimele. Chiar calea originală adoptată pentru distilarea clorurii de platină [13] la temperaturi foarte înalte (cuptor cu inducţie) ajunge, în final la o determinare colorimetrică. Dacă acurateţea metodei adoptate de distilare a platinei poate ridica unele probleme, partea finală a analizei se suprapune cu alte metode cunoscute în literatura de specialitate.

Avantajele şi dezavantajele celor două categorii de metode de analiză trebuie atent examinate. Fără a avea pretenţia de a trece în revistă reactivii şi metodele de lucru specifice în fiecare caz, se va insista asupra anumitor aspecte. Cei interesaţi pot găsi un bogat material în literatura foarte recentă, atît pentru metodele gravimetrice [14—17] cît şi pentru cele colorimetrice [18—23].

★

Dintre reactivii gravimetrici, cei care au cea mai mare răspîndire sînt: zincul sau magneziul, clorura mercuroasă, clorura de amoniu şi compuşii sulfului (hidrogen sulfurat, sulfuri anorganice sau compuşi organici cu sulf de tipul tioureei), acidul formic, acidul oxalic.

Reducătorii cei mai uzuali sînt: zincul, acidul formic şi clocura mercuroasă. Deşi zincul nu este unanim acceptat pentru scopuri analitice, s-a cercetat posibilitatea îmbunătăţirii metodei de reducere cu zinc [24], pentru a evita impurificarea precipitatului de platină cu alte metale prezente cît şi cu reducător. Cu toate acestea, în lucrări foarte recente se evidenţiază erorile pe această cale şi limitările de aplicabilitate [17]. De aceea, s-a evitat folosirea acestui reactiv pentru determinarea platinei în catalizatorul uzat.

Acidul formic este un reducător superior zincului, deoarece nu impurifică metalul obţinut în urma calcinării. Reducerea în mediu de acid clorhidric trebuie foarte atent urmărită, pentru a stabili dacă este totală. Lucrările efectuate în această direcţie au dovedit că trebuie respectate condiţii foarte stricte. Obligativitatea de a folosi numai mediu sulfuric [16] implică unele complicaţii de eliminare nu numai a oricăror urme de oxizi de azot, ci şi a ionului clor, care jenează. Aceasta însă trebuie foarte atent executată, pentru a evita trecerea platinei într-o formă greu de redus [14]. Fără excepţie, acidul formic dă rezultate cu totul satisfăcătoare la cantităţi mai mari de platină [16, 17] de ordinul a peste 0,1 g; la cantităţi mici, erorile

**Tabela 5**

ANALIZA SPECTRALĂ A PROBELOR OBȚINUTE ÎN URMA DIZOLVĂRII REPETATE ȘI REDUCERII CU CLORURĂ MERCUROASĂ

| Probă / Elemente, % | Fe | Al | Si | Mn | Mg | Ca | Ag | Ti | Ga | Mo | Au | B | Zn | Cu | Sn |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A | $\simeq 10^{-2}$ | $\gtrsim$ p | $\simeq 10^{-1}$ | $\gtrsim 10^{-3}$ | $\gtrsim 10^{-3}$ | $\simeq 10^{-2}$ | $10^{-3}...10^{-4}$ | $\simeq 10^{-3}$ | $\simeq 10^{-3}$ | $\gtrsim 10^{-3}$ | — | — | $\gtrsim 10^{-1}$ | $\gtrsim 10^{-2}$ | $10^{-1}...10^{-2}$ |
| B | $10^{-2}...10^{-3}$ | $> 10^{-2}$ | $10^{-1}...10^{-2}$ | $\gtrsim 10^{-3}$ | $\gtrsim 10^{-3}$ | $10^{-2}...10^{-3}$ | $10^{-3}...10^{-4}$ | — | — | — | $\gtrsim 10^{-3}$ | $\gtrsim 10^{-3}$ | $> 10^{-2}$ | $\gtrsim 10^{-3}$ | $\gtrsim 10^{-3}$ |
| C | $\gtrsim 10^{-3}$ | $\gtrsim 10^{-3}$ | $10^{-2}...10^{-3}$ | $\gtrsim 10^{-3}$ | $\gtrsim 10^{-3}$ | $\gtrsim 10^{-3}$ | $10^{-3}...10^{-4}$ | — | — | — | — | $\gtrsim 10^{-3}$ | $\gtrsim 10^{-3}$ | $\gtrsim 10^{-3}$ | $\gtrsim 10^{-3}$ |
| D | $\gtrsim 10^{-3}$ | $\gtrsim 10^{-3}$ | $10^{-2}...10^{-3}$ | — | $\gtrsim 10^{-3}$ | $\gtrsim 10^{-3}$ | $10^{-3}...10^{-4}$ | — | — | — | — | $\gtrsim 10^{-3}$ | — | $\gtrsim 10^{-3}$ | $\gtrsim 10^{-3}$ |

Neidentificabile: Pb, Ge, Cr, Ni, Co, Ba.

crescînd mult, metoda nu mai satisface. Aceste fapte au fost verificate în repetate lucrări executate de noi cu catalizator uzat.

Clorura mercuroasă dă satisfacție în ceea ce privește selectivitatea, deoarece metalele de baza (în special cuprul și nichelul) nu împiedică determinarea [23]. Reducerea din mediul de acid halogenat constituie un avantaj, iar acuratețea metodei este satisfăcătoare, sensibilitatea depășind 0,2 γ/ml, ceea ce se realizează numai prin metodele colorimetrice sensibile. De aceea, s-au făcut numeroase determinări de platină din catalizatorul uzat folosind acest reactiv pentru reducerea metalului nobil din soluțiile în care catalizatorul uzat a fost solubilizat în totalitate. Reducerea decurge bine la cald, precipitatul calcinat reprezentînd platina metalică [25].

Problema cea mai importanta care apare în acest caz este dacă metalul cîntărit reprezintă numai platină sau conține și alte metale din catalizatorul uzat prezente în soluție (tabela 1). În acest scop, s-au făcut determinări de puritate a precipitatului obținut în urma dizolvării repetate și reducerii cu $Hg_2Cl_2$, spălat pe filtru și calcinat.

După dizolvarea catalizatorului uzat în acid fluorhidric și reducerea platinei cu clorură mercuroasă, s-a obținut numai un „concentrat primar", care are un conținut foarte mare de aluminiu) (tabela 5, proba A). Aceasta dovedește că o singură solubilizare a materialului, urmată de o reducere cu $Hg_2Cl_2$, este insuficientă. Concentratul primar avînd un conținut redus de impurități și în special Mo—$10^{-3}$, Cr și Ni-neidentificabil, reprezintă o treaptă de purificare avansată a platinei. Prin solubilizarea acestui concentrat se obține o soluție în care platina este alături de metalele impurificatoare la un raport mult mai avantajos decît cel în cazul dizolvării directe a catalizatorului uzat. Această soluție corespunde foarte bine determinării colorimetrice a platinei.

Dizolvarea „concentratului primar" urmată de filtrarea insolubilului și de o nouă reducere din soluție a platinei cu clorură mercuroasă a dus la un produs în care se remarcă o scădere vizibilă a aluminiului, dar produsul calcinat nu poate reprezenta platina metalică pură (tabela 5, proba B). Abia după o nouă dizolvare și reducere, se obține o platină cu un conținut redus de impurități (tabela 5, proba C), care fiind cîntărită poate fi luată în calcule pentru determinarea gravimetrică a metalului prețios. A patra dizolvare urmată de reducere cu $Hg_2Cl_2$ a dus la un produs cu conținut de impurități destul de apropiat de cel realizat după repetarea de trei ori a operației (tabela 5, proba D). Impuritățile persistente se datoresc reactivilor de lucru, ceea ce indică limita de purificare pe această cale.

În această metodă de lucru se ridică o altă problemă — aceea a pierderilor în cursul repetării operațiilor. Urmărind acest aspect pe mai multe probe, s-a constatat că la fiecare dizolvare și reducere cu clorură mercuroasă urmată de calcinare se produc pierderi de circa 0,2% Pt, ceea ce, după repetarea de 3 ori a operației, duce la pierderi de circa 0,6% platină. Prin analiza spectrală nu s-a identificat totuși prezența platinei în reziduul obținut prin aducerea la sec a filtratului. De aceea, s-a conchis că pierderile acestea se datoresc manipulărilor și eventual antrenărilor la distilare. Aceasta justifică a lua în analiza gravimetrică cantități mai mari de catalizator pentru ca această eroare să fie minimă.

Precipitarea platinei sub forma unor complecși insolubili, care, prin calcinare, să ducă la metalul ce se cîntărește nu se mai bucură de atenția care îi era acordată altădată. [16]. Precipitarea cu clorură de amoniu, cu formarea cloroplatinatului de amoniu, duce la pierderi mari de platină în soluție [26], datorită solubilității cloroplatinatului care depășește 1%. Acest precipitant „clasic" al platinei nu poate concura cu preciziile impuse metodelor moderne, și din această cauză nu s-a adoptat această cale pentru determinarea platinei din catalizatorul uzat.

Hidrogenul sulfurat și compușii cu sulf sînt precipitanți care fac față la preciziile cerute de metodele moderne gravimetrice [16], dar nu sînt selectivi [23]. Prezența celorlalte metale (tabela 1) împiedică aplicarea acestor reactivi în cazul catalizatorului uzat. Același neajuns îl prezintă și numeroșii compuși organici ai sulfului, care în alte condiții dau rezultate foarte bune [27].

★

Metodele colorimetrice pentru determinarea platinei din catalizatorii uzați ridică probleme specifice acestei analize, dintre care cea mai importantă este interferarea constituenților prezenți. În general, metodele colorimetrice prezintă avantajul

că materialul o dată trecut în soluţie nu mai este supus diferitelor operaţii care să ducă la pierderi. În schimb, determinarea se face în prezenţa tuturor impurităţilor existente în materialul luat în lucru, ceea ce poate influenţa determinarea. Aceasta explică de ce în literatura de specialitate se pune accentul pe mărirea selectivităţii metodelor [20]. Asupra selectivităţii fiecărei metode recomandate, există multe date în literatură, [21] constatîndu-se că în cazul catalizatorului uzat pot fi adoptaţi puţini reactivi din cei indicaţi în literatură. Astfel, necesitatea unui anumit *p*H, pentru dezvoltarea culorii, impune anumite restricţii. Un reactiv de mare sensibilitate, *p*-nitrozodimetilanilina [5, 19], necesitînd un *p*H = 2,2, nu este aplicabil în cazul prezenţei cantităţii mari de aluminiu, care la acest *p*H precipită ca hidroxid. Evitarea formării precipitatelor de hidroxizi este subliniată în literatură, pentru a elimina erori în determinare [20]. Dintre cei mai utilizaţi reactivi pentru determinarea platinei sînt clorura stanoasă şi iodura de potasiu, prima fiind mai sensibilă [21] şi mai adecvată condiţiilor specifice catalizatorului uzat.

Metoda de determinare cu clorură stanoasă este bine expusă în literatură [19, 21—23, 28—30], studiindu-se şi influenţa metalelor prezente. Concluziile asupra interferării acestora trebuie atent examinate în fiecare caz [20] şi de aceea s-a urmăit influenţa metalelor însoţitoare în concentraţiile din calalizatorul uzat (tabela 1). Cu soluţiile clorhidrice ale acestor metale s-au impurificat soluţii de acid cloroplatinic p.a., raportul dintre constituenţi şi concentraţia acestora fiind cea din probele reale. În aceste condiţii, nu s-a constatat nici un efect de interferare a metalelor impurificatoare. În acest caz, nici molibdenul care interferează la concentraţii mai mari, nu a influenţat determinările. Absorbţia s-a măsurat la 403 mμ.

Conform indicaţiilor din literatură [21—23, 28], s-a folosit şi în acest caz extracţia cu solvent organic. Utilizarea acetatului de izoamil ca solvent a dat satisfacţie completă, faza apoasă separată de cea organică (în care s-a extras complexul platinei cu clorura stanoasa) avînd o absorbţie egala cu apa în toate determinările făcute în acest scop. De aceea, s-a renunţat la folosirea altor solvenţi recomandaţi de literatură — amine [31, 32].

Comparînd datele obţinute pe multiple probe prin metoda gravimetrică de reducere cu clorură mercuroasă, cu cea fotocolorimetrică cu clorură stanoasă, se constată o bună concordanţă a rezultatelor. Comoditatea şi durata redusă a metodelor colorimetrice [33, 34] sînt factori care influenţează mult adoptarea acestei metode în practică faţă de laborioasele metode gravimetrice.

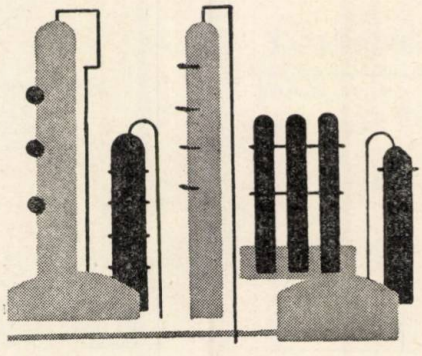
Metodele cromatografice şi cu schimbători de ioni care sînt descrise în literatura de specialitate recentă [35—37] nu sînt indicate în acest caz. Selectivitatea acestor metode dă rezultate excepţionale în cazul prezenţei simultane a mai multor metale platinice.

★

Determinarea platinei în catalizatorul uzat de la reformare constituie un subiect actual pentru analişti, deoarece dificultăţile mari ivite la urmărirea bilanţurilor tehnologice [38] impun adoptarea unor metode care să se distingă prin precizie şi sensibilitate în fiecare caz din practică. Prin adoptarea unor metode gravimetrice adecvate se obţin la analiza aceleiaşi probe în laboratoare diferite rezultate mai apropiate decît în cazul folosirii altor metode.

**Bibliografie**


1. Raşeev, S. şi Ionescu, C. Reformarea catalitică, Bucureşti Ed. tehnică, 1962, p. 92.
2. Marcus, D. şi Ozarchevici, H. În: Rev. Chim., **19**, nr. 8, 1968, p. 453.
3. Connor, H. În: Chem. Ind., **48**, noiemb., 1960, p. 1 454.
4. Beamish, F. E. În: Analytical Chemistry of the Noble Metals, Glashow, Pergamon Press, 1966, p. 84; 458; 490.
5. Kolthoff, I. M. şi Elving, J. P. Treatise on Analytical Chemistry part II, **8**, New York Intersc. Publ, 1963, p. 411.
6. Maziekien, I., Ermanis, L., şi Walsh, J. T. În: Anal. Chem., **32**, nr. 6, mai 1960, p. 645.
7. Wagner, E. În: Zeitschrift f. analitische Chemie, **147**, 1955, p. 18.
8. Pascal, P. În: Nouveau traité de chimie minerale, Paris, Ed. Masson, **IV**, 1961, p. 575.
9. Thibon, C. În: Bulletin de la Société Chimique France, **18**, 1951, p. 384.
10. Aleksandrov, A. N. Metode de cercetare a produselor de la prelucrarea ţiţeiului şi sinteza petrochimică, Leningrad Gostoptehizdat, 1962, p. 76.
11. Raub, E. şi Plate, W. În: Zeitschrift für Metallkunde, **48**, 1957, p. 529.
12. Kolthoff, I. M. şi Elving, J. P. Treatise on Analytical Chemistry, part II, **8**, New York, Interesc. Publ., 1963, p. 408.
13. Conrad, A. L. şi Evans, J. K. În: Anal. Chem., **32**, nr. 1, 1960, p. 46.
14. Beamish, F. E. În: Talanta, **13**, 1966, p. 781.
15. Beamish, F. E. În: Talanta, **13**, 1966, p. 793.
16. Kolthoff, I. M. şi Elving, J. P. Treatise on Analytical Chemistry, part II, **8**, New York, Interesc. Publ., 1963, p. 455.
17. Beamish, F. E. În: Analytical Chemistry of the Noble Metals, Glasgow, 1966, p. 297.
18. Kolthoff, I. M. şi Elving, J. P. Treatise on Analaytical Chemistry, part II, **8**, New-York, Intersc. Publ. 1963, p. 473.
19. Beamish, F. E. şi McBryde, W. A. E. În: Anal. Chim. Acta, **18**, 1958, p. 551.
20. Beamish, F. E. În: Talanta, **12**, 1965, p. 743.
21. Beamish, F. E. În: Talanta, **12**, 1965, p. 765.
22. Beamish, F. E. În: Analytical Chemistry of the Noble Metals, Glasgow, 1966, p. 454.
23. Ghinzburg, S. I. ş.a. Manual de analiză chimică a metalelor platinice şi aurului, Moscova, Nauka, 1965, p. 76.
24. Blackmore, A. P. ş.a. În: Anal. Chem., **24**, 1952.
25. Pşeniţîn N. K. şi Iakovleva, E. A. Iz. Sektor Platinî I.O.N.H. Akad. Nauk. SSSR, **22**, 1948, p. 43.
26. Pşeniţîn, N. K. şi Gladişevskaia, K. A.Izv. Sektor Platinî I.O.N.H. Akad. Nauk SSSR, 22, 1948, p. 60
27. Golovnina, V. A. şi Sokol, S. K. În: Neorg. Him. **4**, 1959, p. 596.
28. Ayers, G. H. şi Meyer, A. S. În: Anal. Chem. **23**, 1951, nr. 2, p. 299.
29. Meyer, A. S. şi Ayers, G. H. În: Journal American Chemical Society, **77**, 1955, nr. 10, p. 2 671.
30. Charlot, G. Dosages Colorimétriques des éléments minéraux, Paris, Ed. Masson, 1961, p. 297.
31. Khattak, M. A. şi Magee, R. J. În: Talanta, **12**, 1965, p. 733.
32. Deptula Czeslav În: Nucleonica, **11**, 1966, nr. 2, p. 139.
33. Beamish, F. E. şi McBryde, W. A. E. În: Analytica Chimica Acta, **13**, 1953, nr. 9, p. 349.
34. Sandell, F. B. Determinarea colorimetrică a urmelor de metale, New-York, Interscience Publ., 1959, p. 723.
35. Berman, S. S. şi McBryde, W. A. E. În: Canad. J. Chem. **36**, 1958, p. 835.
36. Beamish, F. E. În: Talanta, **14**, 1967, nr. 9, p. 991.
37. Beamish, F. E. În: Talanta, **14**, 1967, nr. 10, p. 133.
38. Blume, H., Naundorf, S. W. ş.a. În: Chem. Technik, **10**, 1964, nr. 7, p. 1—12.

# CAUZELE EXPLOZIILOR PRAFULUI DE BISFENOL-A ȘI UNELE MĂSURI DE PREVENIRE

P. Ionescu

Bisfenolul-A (dian, 2,2-p-p'-dihidroxifenilpropan) este folosit ca materie primă pentru fabricarea unor materiale polimere: rășini epoxi, policarbonați, rășini fenoxi și derivați și este folosit și produs pe scară crescîndă și în țara noastră.

Întrucît, în anumite condiții, la depozitare și transport, acest produs poate da naștere la explozii, este util a se arăta cauzele acestor explozii și măsurile ce trebuie luate pentru prevenirea lor.

În literatura de specialitate [1] se descriu trei explozii ce au avut loc în anul 1966 la instalația de policarbonați „Lexan" a firmei General Electric Co. Mt. Vernon, Ind., care au avut ca urmare avarierea instalațiilor.

Primele două explozii s-au produs la silozul de depozitare a bisfenolului-A, în timp ce se făcea încărcarea, prin conducte cu presiune, iar silozul era circa o treime umplut. În prima din cele două explozii s-au găsit defecțiuni în legarea la pămînt a vagonetului din care se făcea încărcarea. În cea de-a doua explozie, legăturile la pămînt au fost perfecte. Cea de-a treia explozie s-a petrecut în împrejurări deosebite de primele două și tocmai aceasta a scos în evidență cauzele adevărate ale exploziilor în cazul bisefenolului-A. În timpul încărcării silozului un tehnician a vrut să desfunde o conductă care era blocată cu un dop de praf de bisfenol-A, suflînd în ea aer (în toate cazurile s-a folosit aerul ca mediu de transfer). În momentul în care conducta s-a desfundat, s-a produs explozia. Toate cele trei explozii au fost urmate de incendii care s-au stins singure după numai cîteva minute (3—5 min.). Și în acest al treilea caz de explozie toate legăturile la pămînt erau perfecte.

În cele ce urmează se propune o explicare a cauzelor care au dus la explozii și se indică măsuri de prevenire.

## I. Caracteristicile bisfenolului-A

Bisfenolul-A se prezintă sub formă de pulbere albă sau cristale aciculare sau prismatice, cu punct de topire 156—157°C și căldură de ardere 8 223 cal/g.

Ca orice praf combustibil, cu aerul dă un amestec exploziv, avînd limita inferioară de explozie 20 g/m³, temperatura de aprindere 570°C și energia minimă de aprindere 0,015 jouli.

Presiunile care se formează în urma exploziei amestecului de praf-aer, în funcție de concentrațiile prafului, sînt date în tabela 1.

**Tabela 1**

CARACTERISTICILE DE EXPLOZIE ALE BISFENOLULUI-A

| Concentrația prafului, g/m³ | Presiunea maximă de explozie, kgf/cm² | Coeficientul de creștere a presiunii, g/cm²/s | |
|---|---|---|---|
| | | mediu | maxim |
| 100 | 4,1 | 155 | 387 |
| 200 | 4,5 | 169 | 598 |
| 500 | 5,2 | 162 | 457 |
| 1 000 | 6,25 | 112 | 295 |
| 2 000 | 4,3 | 28 | 77 |

În conductele de transportat bisfenol-A praf, pe timpul circulării acestuia iau naștere prin electrizare potențiale ridicate, care pot atinge valoarea de 10 000 V. Se știe că numai 5 000 V sînt suficienți pentru a aprinde marea majoritate a amestecurilor de praf-aer.

## II. Condițiile exploziilor

Este clar că, în toate cele trei cazuri de explozie, cauza este electricitatea statică. Pentru ca să aibă loc o astfel de explozie, este evident că trebuie să fie îndeplinite simultan două condiții:

— să fie realizat un amestec exploziv de praf-aer;

— să se producă o scînteie datorită electricității statice.

Electricitatea acumulată pe timpul circulării prafului se scurge prin legăturile la pămînt și nu duce la descărcări atîta timp cît există o continuitate în această mișcare. Este suficient

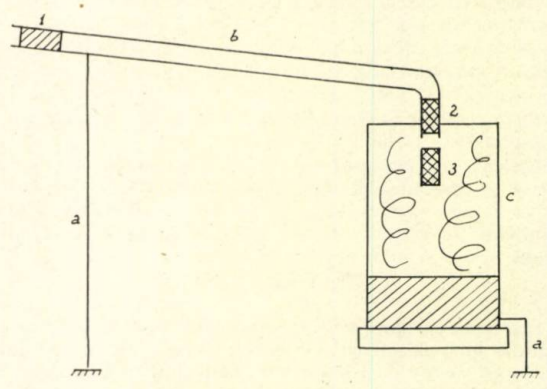



Fig. 1. Modul în care s-a produs a treia explozie:
*a* — legături la pămînt; *b* — conductă de transfer; *c* — siloz; *1, 2, 3,* — pozițiile dopului de bisfenol-A.

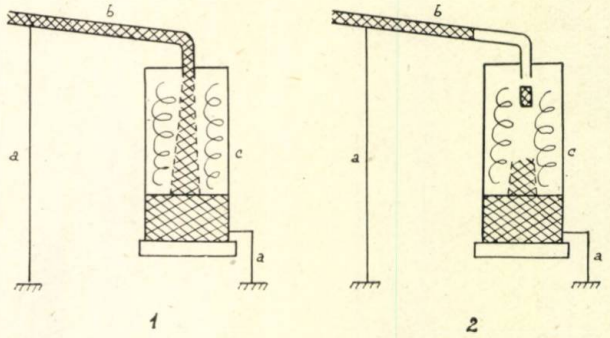



Fig. 2. Modul în care se poate produce explozia în cazul general:
*a* — legături la pămînt; *b* — conductă de transfer; *c* — siloz; *1* — situație în care este asigurată continuitatea circulației prafului de bisfenol-A; *2* — situația în care s-a creat condiția descărcării sarcinii electrostatice.

însă, ca să se întrerupă această continuitate şi să rămînă pentru un timp foarte scurt o cantitate de praf încărcată cu electricitate statică, fără legături la pămînt, pentru ca descărcarea să se producă.

În cazul celei de-a treia explozii (fig. 1), cînd tehnicianul a vrut să desfunde conducta, dopul de bisfenol-A praf se găsea în poziţia 1. Prin deplasarea cu aer sub presiune, din poziţia 1 în poziţia 2, dopul de praf s-a încărcat cu electricitate. Atîta timp cît se găsea încă în conductă, conducta fiind legată la pămînt, nu era nici un pericol. Cînd dopul de praf a ieşit din conductă şi a ajuns în poziţia 3, a rămas complet izolat faţă de orice legătură la pămînt şi, normal, s-a descărcat la conductă. Scînteia produsă a dus la explozia amestecului de praf-aer ce se găsea deja format în siloz.

În cazul celorlalte două explozii (fig. 2), în timp ce încărcarea silozului ajunsese la circa 30% şi se crease în interior un amestec exploziv praf-aer (se depăşise limita inferioară de explozie), s-a produs, desigur, o întrerupere a continuităţii circulaţiei prafului de bisfenol-A, prin crearea unei înfundări pe conductă.

În felul acesta s-a ajuns la situaţia din cazul exploziei a treia, cînd prin formarea unui dop de praf s-au creat condiţiile favorabile descărcării sarcinii electrice şi, deci, producerii exploziei, făcînd absolut inutile legăturile la pămînt.

### III. Măsuri de prevenire

Aşa cum reiese din cele expuse, simpla legare la pămînt nu rezolvă problema prevenirii pericolului de explozie produs de electricitatea statică. Legarea la pămînt este necesară, dar nu este suficientă. Trebuie luate măsuri pentru ca să nu se realizeze cele două condiţii arătate sau cel puţin una dintre ele.

Pentru a nu se crea un amestec exploziv de bisfenol A praf-aer, este necesar ca transferul de praf de bisfenol-A pe conducte să se facă cu un gaz inert, iar pentru asigurarea continuităţii circulaţiei prafului de bisfenol-A trebuie folosite conducte cu diametrul mare, cu pante avantajoase şi coturi în unghiuri mari.

Dintre cele două condiţii, împiedicarea formării unui amestec exploziv de bisfenol-A praf-aer este suficientă şi folosirea unui gaz inert ca mediu de transfer rezolvă această problemă. Pentru ca soluţia să fie şi economică, este necesar a se realiza un circuit închis de gaz inert.

Măsurile care să împiedice descărcarea unei sarcini electrice în cazul acesta sînt mai complicate şi mai puţin sigure.

**Bibliografie**

1. Yowell, R. L. În: Chem. Engng. Progr., **64**, nr. 6, iun. 1968, p. 58.

# BREVETE

*Înregistrat: 24.02.65*
*Publicat: 26.02.68*

## BREVET Nr. 49 895

*Procedeu continuu de polimerizare în emulsie a acetatului de vinil*

Invenţia se referă la un procedeu continuu de polimerizare a acetatului de vinil în emulsie, în scopul obţinerii unor emulsii cu proprietăţi reologice dorite, cu o viscozitate de 1 000—10 000 cP.

Polimerizarea se realizează într-o baterie de autoclave aşezate în cascadă, prin adăugarea în trepte a monomerului, numai după terminarea polimerizării monomerului adăugat în faza precedentă.

Conform procedeului se obţine o producţie de 300 kg/h = = 2000 t/an, folosind un volum util de polimerizare de circa 700—800 l.

Produsul obţinut are următoarele caracteristice:

| | |
|---|---|
| — conţinut în solide | 45—50% |
| — conţinut în monomer, sub | 1% |
| — mărimea particulelor | 1—3 μ |

— viscozitatea produsului se poate dirija din cantitatea de iniţiatori şi concentraţia soluţiei de alcool polivinilic între limitele 500—20 000 cP.

Procedeul, conform invenţiei, prezintă următoarele avantaje:

— viteză de reacţie mărită;

— folosirea unei instalaţii cu volum redus şi productivitate mărită;

— menţinerea temperaturii de reacţie numai cu ajutorul căldurii degajată în procesul de polimerizare;

— permite folosirea oricărui sistem de injecţie cunoscut în literatura de specialitate.

*Înregistrat: 07.02.66*
*Publicat: 26.02.68*

## BREVET Nr. 49 899

*Procedeu de descompunere a minereurilor formate din silicaţi şi granaţi de mangan*

Autori: dr. ing. Virgil Florian Moldovan
ing. Lucian Adrian Antonescu
ing. Viorica Mercea
ing. Aviga Tutelea
ing. Dimitrie Şerban Ghica
ing. Maria Ana Buşilă

Invenţia se referă la un procedeu de descompunere a minereurilor formate din silicaţi şi granaţi de mangan pentru obţinerea manganului sub o formă accesibilă prelucrărilor ulterioare, corespunzătoare în special utilizărilor în siderurgie sau în industria chimică.

Pentru a transforma silicaţii şi granaţii de mangan în combinaţii solubile în acizi diluaţi minerali sau în compuşi amoniacali, ca de exemplu, în sulfură sau în oxid de mangan, minereurile sărace în mangan, cum sînt cele constituite din rhodonit sau alţi silicaţi şi spessartin sau alţi granaţi, se supun unei calcinări la 1 000—1 300°C timp de 30—60 min, după o prealabilă măcinare, în amestec cu cocs şi oxid de calciu sau carbonat de calciu sau sulfat de calciu tehnic, oricare din adaosurile menţionate fiind luate astfel ca raporturile C/Mn, $CaO/SiO_2$ şi $CaO/Al_2O_3$ să fie cuprinse între 1 şi 2.

Procedeul, conform invenţiei, prezintă următoarele avantaje:

— foloseşte ca reactanţi minerale naturale, piatra de var şi gips, care practic sînt folosite după o simplă prelucrare mecanică — măcinare — chiar în starea în care au fost extrase din zăcămînt;

— foloseşte instalaţii simple şi uzuale, fără a ridica probleme în legătură cu procesele de coroziune.

# Am reținut pentru dumneavoastră...

**Rezultatele activității de cercetare** chiar dacă nu sînt aplicate în practică imediat, constituie un valoros portofoliu pentru dezvoltarea viitoare a industriei și a ridicării standardului de viață a întregii omeniri. În acest sens, o trecere în revistă a unor rezultate interesante obținute recent, devine utilă.

— Astfel, un mod original și totodată ingenios de realizare a confecțiilor din polimeri ce nu trebuie nici filați și nici țesuți, în care monomerul polimerizează în forma hainii fără să mai fie necesar nici măcar croitul, a fost elaborat la nivel de laborator la B.A.S.F. în R.F. a Germaniei. Noul procedeu constă din obținerea unei suspensii omogene de monomer în apă. Această suspensie este depozitată pe o suprafață puternic răcită. În acest mod apa din suspensie cristalizează sub forma unor cristale aciculare verticale menținute într-o poziție relativ fixă de masa de monomer în care s-au format. În aceste condiții monomerul este supus polimerizării, energia necesară acestui proces netrebuind să fie o sursă de căldură. La B.A.S.F. s-au realizat astfel de polimerizări sub acțiunea razelor ultraviolete și este posibilă și utilizarea altor surse de energie, de exemplu: ultrasunetele, descărcări electrice cu efecte corona, metode electrochimice etc. De asemenea, ca solvent pentru monomer poate fi utilizat în locul apei acidul acetic glacial, trioxanul, ureea, sau alți compuși ce pot forma cu ușurință microcristale. După ce procesul de polimerizare a avut loc în condițiile arătate în matrițe de forma obiectului finit, are loc eliminarea cristalelor prin încălzire. Deși se apreciază că pînă la industrializarea acestui procedeu mai sînt necesari cîțiva ani de studii, aplicarea lui va constitui o adevărată revoluție în industria confecțiilor.

— Prima sinteză a unei enzime a fost realizată la începutul acestui an, paralel, în două locuri: în S.U.A., și anume la Universitatea Rockefeller și la Merck. Fiecare din cele două echipe de cercetători a utilizat o metodă diferită de a celuilalt. Este vorba de sinteza ribonucleazei, care este alcătuită din 124 de aminoacizi. Cercetătorii de la Universitatea Rockefeller au folosit polistirenul ca un suport insolubil pe care au grefat primul aminoacid, și apoi unul după altul pe următorii în ordinea corespunzătoare. Procedeul de sinteză a fost în întregime automatizat așa încît întregul proces de obținere a ribonucleazei cuprinzînd 369 de reacții chimice și 11 931 faze a fost realizat în numai trei săptămîni în proces continuu. După ce s-a realizat întregul lanț cuprinzînd 124 de molecule de aminoacizi, produsul rezultat a fost separat de suportul pe care a fost sintetizat, și introdus în soluție, unde în mod spontan a căpătat structura tridimensională a ribonucleazei naturale. Cercetătorii de la Merck au realizat sinteza ribonucleazei după o altă metodă pusă la punct de aceștia acum cinci ani. Ei au preparat mai multe fragmente de peptide mici și le-au asamblat ulterior.

— Utilizarea rațională a anvelopelor uzate a constituit obiectul unor cercetări recent încheiate în S.U.A. de către Bureau of Mines și Firestone. Aceste cercetări au fost generate de necesitatea găsirii unei utilizări a anvelopelor uzate, alta decît drept combustibil, datorită cantităților tot mai mari de anvelope uzate ce apar anual ca urmare a dezvoltării transporturilor rutiere. Astfel, se apreciază, că numai în S.U.A., devin anual inutilizabile circa 100 mil. anvelope cîntărind aproximativ 1 mil. t, iar pe plan mondial acest deșeu este estimat la 3—5 mil. t. Cercetările s-au axat pe coxificarea anvelopelor în reactoare similare celor folosite pentru determinarea proprietăților de cocsificare ale cărbunilor. Prin cocsificarea anvelopelor se obțin gaze, fracții lichide și gudroane în cantități mai mari decît rezultă în procesul de cocsificare a cărbunilor. Printre produsele valoroase obținute trebuie menționate benzenul, stirenul, butadiena, metanul și etanul. De altfel, cercetările axate pe piroliza polimerilor în prezent, devin din ce în ce mai numeroase datorită imenselor cantități de anvelope din materiale plastice, care servesc o singură dată, cum sînt flacoanele de lapte și de bere, precum și cele ale articolelor de toaletă, care au devenit în ultimii ani o adevărată calamitate pentru serviciile de salubritate publică din marile centre aglomerate și care trebuie să-și găsească neîntîrziat o rezolvare, ținînd seama că procedeele actuale de incinerare a acestora contribuie la poluarea atmosferei.

— În acțiunea de combaterea poluării atmosferei cu gazele de eșapament ale automobilelor, cercetările se desfășoară pe front larg atît pe linia unei conversii termice a gazelor de eșapament, cît și pe cea a unei conversii catalitice. Pînă în prezent s-au experimentat cu rezultate calitativ satisfăcătoare catalizatori pe bază de oxizi de paladiu în sensul că conținutul în oxid de carbon al gazelor trecute peste astfel de catalizatori este redus la sub 0,3%, cel în hidrocarburi la sub 65 părți la milion, iar cel în oxizi de azot la sub 175 părți la milion. Dificultatea principală în folosirea unor astfel de catalizatori o constituie durata lor relativ redusă de utilizare în cazul benzinelor etilate, care este de circa 9—10 ori mai mică decît în cazul benzinelor metilate.

— În acțiunea de conservare a monumentelor istorice un grup de cercetători de la Institutul de Arte de la Universitatea din New York au pus la punct o serie de produse menite să protejeze suprafața zidurilor fără să altereze culoarea acestora. Printre acestea se menționează un amestec de hidroxid de bariu, uree și apă care aplicat pe suprafața zidurilor sau a monumentelor calcaroase, se depune sub forma unei pelicule rezistente și transparente. Alte amestecuri pe bază de silicați sînt utilizate la protecția monumentelor de artă executate din roci eruptive. În general, se accentuează faptul că în ultimile decenii procesul de degradare al monumentelor istorice amplasate în apropierea centrelor industriale sau în centre aglomerate se desfășoară într-un ritm mult mai accelerat decît în deceniile și chiar secolele anterioare ca efect al poluării aerului de către industrii și automobile, așa încît o serie de experți apreciază că în perioada actuală procesul de degradare este atît de rapid, încît vechile metode de conservare trebuie înlocuite cu altele care să protejeze lucrurile valoroase de acțiunea nocivă a atmosferei.

În acțiunea de reducere a prețului de cost al armăturilor și a pompelor din titan, în California (S.U.A.) s-a elaborat un procedeu interesant care permite valorificarea deșeurilor de titan. Deșeurile rezultate din prelucrarea pieselor de titan sau buretele de titan sînt măcinate sub forma unei pulberi fine care este trecută în hidrură de titan; hidrura este apoi descompusă într-un cuptor special la titan metalic pulverulent. În cazul formării unor piese de dimensiuni mici, pulberea este presată în forme la rece, în timp ce în cazul unor piese de dimensiuni mari presarea pulberii are loc la cald. După presare piesele sînt supuse unei fritări timp de patru ore la temperatura de 1 050° C.Cu excepția coeficientului de alungire, piesele obținute prin noul procedeu au toate caracteristicile acelora obținute prin forjare sau turnare. Suprafețele obținute sînt foarte regulate și singura uzinare pe care o implică piesele de titan astfel confecționate constă din filetarea găurilor. Se apreciază că prin industrializarea acestui procedeu prețul de cost al pompelor și al armăturilor de titan se va putea reduce cu circa 50%.

— Un nou produs refractar pe bază de silice care permite o utilizare permanentă pînă la temperaturi de 1200°C și o utilizare temporară pînă la 1600°C a fost realizat recent în S.U.A. sub denumirea de Silfrax. Noul produs împiedică complet difuziunea carbonului și poate fi folosit la căptușirea cuptoarelor de cocsificare, a cuptoarelor cu tetraclorură de titan și a celor pentru formarea la cald a pulberilor metalice. Noul produs prezintă, de asemenea, o rezistență excepțională la șocurile termice putînd fi cufundat în apă după o încălzire la 1200°C fără apariții de fisuri. Produsul Silfrax poate fi utilizat atît sub formă de blocuri, cît și sub formă de ciment.

**Industria Chimică a Republicii Democrate Germane** a cunoscut în ultimii ani o amplă dezvoltare care s-a manifestat în mod pozitiv în toate ramurile economice ale acestei ţări. Valoarea producţiei industriei chimice din R. D. Germană a crescut de la 12 888,9 mil. mărci în anul 1963 la 18 187,3 mil. mărci, în anul 1967 fapt ce reprezintă o creştere de 41,1% în perioada 1963—1967. Numărul de salariaţi din industria chimică a crescut în aceeaşi perioadă de la 272 185 la 284 286 adică cu 4,5%, iar valoarea producţiei pe cap de salariat de la 47 354 mărci la 63 974 mărci, fapt ce marchează o creştere a productivităţii muncii cu 34,3% în anul 1967 faţă de anul 1963.

Valoarea producţiei de produse chimice pe cap de locuitor a crescut în R. D. Germană de la 750,2 mărci în anul 1963 la 1064,2 mărci în anul 1967, ceea ce reprezintă o creştere de 41,9%. În aceeaşi perioadă sînt de subliniat următoarele creşteri de producţie la produsele mai importante:

— producţia de carbid a crescut de la 1068 mii t în anul 1963 la 1308 mii t în anul 1967 marcînd o creştere de 22,5% în anul 1967 faţă de 1963;

— producţia de acid acetic a crescut de la 64 876 în 1963 la 107 520 t în anul 1967 marcînd o creştere de 58,4%;

— producţia de solvenţi a crescut cu 22,1% în această perioadă de la 320 715 t în 1963 la 391 699 t în anul 1967;

— producţia de detergenţi a crescut de la 31 357 t în 1963 la 40 835 t în 1967, respectiv cu 30,3%;

— producţia de coloranţi organici de sinteză a crescut cu 22,3% de la 12 264 t în 1963 la 14 998 t în 1967;

— în industria de îngrăşăminte se remarcă o creştere importantă a producţiei la îngrăşămintele cu fosfor, şi anume de 55,1%, de la 196 335 t $P_2O_5$ în anul 1963, la 304 550 t în anul 1967;

— producţia de materiale plastice a crescut cu 49,9% de la 185 611 t în 1963 la 278 217 t în 1967, iar cea de cauciuc sintetic a crescut în aceeaşi perioadă cu 22,3% de la 89 510 t în 1963 la 109 502 t în anul 1967.

În producţia de materiale plastice, la nivelul anului 1967, primul loc îl ocupă clorura de polivinil cu o producţie de 112 238 t, locul al doilea polistirenul cu 16 266 t şi locul al treilea poliacrilonitrilul cu 6 043 t;

— producţia de fibre sintetice a crescut cu 47,7% în această perioadă, şi anume de la 19 050 t în anul 1963 la 28 133 t în anul 1967.

Locul întîi în această producţie este ocupat de fibrele poliamidice cu un nivel de producţie de 28 133 t în anul 1967, iar locul al doilea de fibrele poliacrilnitrilice;

— în industria de medicamente care pe ansamblul producţiei a crescut cu 42%, respectiv de la 742,1 mil. mărci în 1963 la 1055,8 mil. mărci în 1967, producţia de antibiotice a marcat o creştere deosebită. Astfel, producţia de penicilină a crescut de la 7 119 miliarde unităţi în 1963 la 12 237 miliarde unităţi respectiv cu 79,9%, iar cea de cloromicetină de la 13,46 t în 1963 la 30,44 t în 1967, adică cu 126,1%.

Se remarcă că în ultimii ani în industria chimică din R. D. Germană a avut loc paralel cu dezvoltarea producţiei şi un proces de reprofilare a industriei chimice organice spre o bază de materie primă nouă, şi anume spre ţiţei. În acest sens este reprezentativă dinamica importului de ţiţei din U.R.S.S., care a crescut de la un milion de tone în 1957 la 2,1 mil. t în 1961 şi la 7 000 000 t în 1967. Capacitatea de transport a conductei de ţiţei pentru R. D. Germană fiind de peste 8 mil. t anual. La nivelul anului 1970 se apreciază că petrochimia va cunoaşte o asemenea dezvoltare în R. D. Germană, încît importul de ţiţei va atinge 10 mil. t.

În cadrul centrului petrochimic de la Schwedt, care se află în prezent în plină dezvoltare, se întrevede construirea unei mari instalaţii de piroliză în perioada 1971—1975.

Instalaţii petrochimice importante, sînt în curs de construcţii şi la Combinatul petrochimic de la Leuna atît în perioada actualului cincinal, cît şi în cincinalul următor.

Cel de-al treilea centru petrochimic al R. D. Germane, situat la Schkopau dispune de o instalaţie de polistiren şi o instalaţie de polietilenă de presiune joasă. Pentru anul 1971 se prevede intrarea în funcţiune a unei a doua instalaţii de polietilenă de presiune joasă cu o capacitate de producţie de 30 000 t/an, după procedeul Sinclair-Koppers.

La nivelul anului 1970, producţia întregii industrii chimice va reprezenta o creştere de 83% faţă de anul 1963, iar producţia de fibre sintetice va reprezenta o creştere de 110%.

Investiţiile acordate industriei chimice au crescut de la 1 562 mil. mărci în anul 1964 la 1 836 mil. mărci în anul 1965, la 2 025 mil. mărci în 1966 şi respectiv la 2 284 mil. mărci în anul 1967. Din fondurile totale de investiţii acordate dezvoltării întregii industrii, investiţiile alocate industriei chimice au reprezentat în R. D. Germană în anul 1967, 19,8%.

**Importanţa îngrăşămintelor chimice** în acoperirea necesarului de hrană al omenirii este atît de mare, încît volumul cercetărilor aplicate din acest domeniu creşte an de an. Unul din obiectivele principale ale acestei activităţi constă din elaborarea unei tehnologii cît mai economice pentru obţinerea îngrăşămintelor, ţinînd seama de faptul că preţul de cost al acestora se reflectă direct în preţul de cost al produselor agricole şi alimentare. În acest sens se descriu o serie de tehnologii noi, sau îmbunătăţite, publicate recent în revistele de specialitate. Astfel, sub un titlu al cărui caracter de reclamă este evident, firma FISONS anunţă: „minifos la minicost", afirmînd că procedeul de obţinere a fosfatului monoamoniacal, pus la punct de aceasta, permite utilizarea de îngrăşăminte complexe în ţările în curs de dezvoltare, ca India, Pakistan şi Malaezia, la un preţ de revenire pe tona de $P_2O_5$ cu 20% mai coborît decît prin oricare alt procedeu. Introdus în faza pilot în anul 1966 noul procedeu se află în prezent în fază industrială, în două instalaţii din Anglia, care produc cîte 24 t/oră de fosfat de amoniu. În funcţie de roca fosfatică utilizată, procedeul permite obţinerea unui fosfat monoamoniacal cu pînă la 60% $P_2O_5$, ceea ce constituie un mijloc mai economic de transport al $P_2O_5$ decît transportul direct al rocilor fosfatice al cărui conţinut nu depăşeşte 30% $P_2O_5$. În comparaţie cu transportul acidului fosforic, care implică rezervoare din oţel inoxidabil sau din oţel cauciucat, fosfatul monoamonic poate fi transportat în vrac. O caracteristică importantă a procedeului constă în faptul că 80% din apa de reacţie este eliminată pe seama căldurii de reacţie şi numai 20% printr-o operaţie de uscare propriu-zisă.

Acidul fosforic obţinut prin acest procedeu în fază umedă, într-o soluţie foarte concentrată, este amonizat sub presiune. Randamentul faţă de cantitatea de amoniac folosită este de 99,5% fără ca recuperarea amoniacului nereacţionat să necesite vreun scruber. Amonizarea acidului fosforic are loc la presiunea de 2 at, la un *p*H cuprins între 3,8 şi 4,2. Reacţia are loc într-un vas de reacţie cu amestecător, confecţionat din oţel inoxidabil, la temperatura de 170°C. Soluţia de fosfat de amoniu cu un conţinut de numai 10% apă şi care este fluidă la această temperatură este pulverizată într-un turn, din care se colectează cristalele cu o umiditate de 6%.

Aburul rezidual rezultat din reactor este folosit la evaporarea amoniacului lichid şi la preîncălzirea acidului fosforic. Fosfatul monoamoniacal rezultat nu necesită procese suplimentare de maturare în timpul depozitării şi nici nu este higroscopic. Ca urmare a experimentărilor efectuate s-a ajuns la concluzia că acest produs poate fi folosit la obţinerea unor îngrăşăminte granulare concentrate, de tip 17—17—17 sau 22—11—11, utilizînd ca produs azotat ureea.

Caracteristicile minifosului sînt următoarele:

| | |
|---|---|
| azot | 11—12% |
| $P_2O_5$ | 52—56% |
| apă | 5— 7% |
| mărimea granulelor | 0,25—2,5 mm |
| unghiul de taluz natural | 38° |

În industria acidului azotic, care este un produs de bază atît pentru îngrăşămintele cu azot, cît şi pentru cele fosfatice, ca urmare a introducerii pe scară tot mai largă a atacului nitric al fosforitelor, se simte tot mai acut necesitatea obţinerii unui produs cu concentraţie cît mai mare. În acest sens, în Suedia s-a pus la punct un procedeu de obţinere a acidului azotic de 65—70%, direct, fără vreo concentrare suplimentară, care prezintă o serie de avantaje în comparaţie cu procedeele convenţionale.

În noul procedeu, procesul de combustie al amoniacului decurge la 4 at în prezenţa platinrodiului drept catalizator la 850°C, concentraţia optimă a amoniacului în amestec cu aerul fiind de 11% vol, iar temperatura amestecului la intrarea în reactor fiind de 100°C. Gazele de reacţie conţinînd oxizi de azot sînt răcite la ieşirea din reactor la temperatura de 150—160°C, căldura fiind cedată unui generator de abur. În continuare gazele sînt răcite pînă la temperatura de 25°C într-un condensator, cu ajutorul unui curent de apă folosit iniţial la evaporarea amoniacului.

Răcirea gazelor în condensator, cu separarea apei rezultată din reacţia de oxidare a amoniacului, trebuie să decurgă foarte repede pentru a împiedica formarea acidului azotic, în conden-

sator. În acest scop, noul procedeu foloseşte un condensator de tip lamelar, care asigură o viteză mare de trecere a gazului şi de condensare a apei. Apa din condensatorul lamelar este evacuată în mai multe trepte pentru a reduce la minimum timpul de contact dintre apă şi gaz. Prin utilizarea unui astfel de schimbător, s-a reuşit ca într-un proces de condensare la 24°C şi 4 at, concentraţia în acid azotic a apei de condens să fie redusă de la 25—35% cît rezultă în schimbătoarele de căldură convenţionale, la sub 9%. Acest fapt permite obţinerea unei concentraţii de 65% acid azotic, în loc de 55%, în coloanele de absorbţie, fără să fie necesară mărirea înălţimii coloanelor.

În ceea ce priveşte procesul de absorbţie al oxizilor de azot în apă, acesta are loc într-o coloană cu talere, prevăzută cu dispozitive de răcire, care spre deosebire de coloane uzuale echipate cu răcitoare tubulare, în procedeul descris răcitoarele cu care este echipată coloana de absorbţie a oxizilor de azot sînt, de asemenea, de tip lamelar. Aceste schimbătoare prezintă o suprafaţă de transfer mai mare pentru un acelaşi volum.

Astfel, într-o coloană de absorbţie cu un diametru de 4 m, înălţimea stratului de lichid pentru fiecare taler este de 60 mm, pentru aproximativ 35 m² suprafaţă de răcire a răcitoarelor tubulare, în timp ce pentru un acelaşi diametru de coloană şi pentru o înălţime a stratului de lichid pe taler de 55 mm schimbătoarele de căldură lamelare permit realizarea unei suprafeţe de 55 m².

Pentru obţinerea unui acid azotic de 60—65%, absorbţia oxidului de azot decurge în astfel de coloane la presiunea de 4 at. În cazul în care se urmăreşte obţinerea unui acid azotic de 70% absorbţia oxizilor de azot decurge la 7 at. Din punct de vedere al costurilor de investiţii se afirmă că preţul de cost al schimbătoarelor de căldură de tip lamelar, pe metrul patrat de suprafaţă de transfer, este echivalent cu cel al schimbătoarelor de căldură tubulare.

O problemă deosebită în realizarea acestor schimbătoare o constituie asigurarea unor suduri de calitate a plăcilor şi a unei etanşeităţi complete a suprafeţelor de schimb. Pentru evitarea oricăror dificultăţi de exploatare, ca urmare a unor eventuale porozităţi, s-a ales drept grosime a plăcilor 2,5—3 mm respectiv o grosime dublă faţă de cea a pereţilor ţevilor în cazul schimbătoarelor de căldură tubulare.

**Procedeele de obţinere a butadienei** au suferit modificări importante în ultimile două decenii ca urmare a creşterii consumului şi producţiei de poliolefine, şi, în special, de polietilenă, care a determinat construirea unor capacităţi mari de producţie axate pe piroliza benzinelor. Ca urmare a acestei situaţii alcoolul etilic sau acetilena, care constituiau pînă în anii de după cel de-al doilea război mondial singurele materii prime utilizate la sinteza butadienei, încep să fie abandonate, butadiena rezultînd astăzi ca un subprodus valoros în unele instalaţii de piroliză, care se construiesc în prezent la capacităţi de producţie tot mai mari, ultimele puse recent în funcţiune atingînd 450 000 t/an etilenă.

Separarea butadienei conţinută în produsele de piroliză a hidrocarburilor ridică însă o serie de probleme de o complexitate deosebită pentru a căror rezolvare s-a recurs la ajutorul unor solvenţi, care fiecare la rîndul său a generat un procedeu individualizat.

Unul din procedeele cele mai vechi de extracţia butadienei din fracţiunea $C_4$ este procedeul de extracţie cu furfurol pus la punct de Phillips Petroleum, încă din anul 1940. Îmbunătăţirile recent aduse acestui procedeu permit menţinerea lui în competiţia ce se desfăşoară în prezent la unele instalaţii de piroliză, alături de celelalte procedee de extracţie cu dimetil-acetamidă şi cu N-metilpirolidonă.

Procedeul Phillips, constă dintr-o fază de distilare extractivă urmată de o fază de fracţionare. Principalul avantaj al acestui procedeu constă din selectivitatea ridicată a solventului, care permite separarea butadienei de acetilene fără să mai fie necesară o hidrogenare prealabilă a acestora, şi de butene şi izobutilenă. În ceea ce priveşte consumul de solvent este de menţionat că acesta este limitat la aproximativ 0,2% din cantitatea de solvent folosită în instalaţie şi este determinat pe de o parte de pierderi mecanice, şi pe de altă parte de procesele de polimerizare şi de descompunere, care apar în masa solventului, pe circuitul de utilizare al acestuia. Pentru menţinerea solventului la un nivel calitativ corespunzător, 1% din cantitatea de solvent este trecută prin instalatia de purificare a solventului. Consumul zilnic de furfurol pentru o instalaţie de 50 000 t/an butadienă este estimat la 350 kg. În ceea ce priveşte acţiunea corosivă a furfurolului se afirmă că prin introducerea unor inhibitor de coroziune potriviţi, întreaga instalaţie poate fi executată din oţel-carbon, fără ca după o exploatare de 20 de ani să apară fenomene de coroziune importante. Numai instalaţia de purificare a solventului, în care activitatea inhibitorilor de coroziune devine inexistentă este executată din oţel inoxidabil. Se menţionează faptul că eliminarea acetilenelor din faza de distilare extractivă permite obţinerea unei butadiene cu o puritate de 99,7% şi cu un conţinut de acetilenă maxim de sub 0,1%. În baza experienţei acumulate rezultă că o astfel de instalaţie poate funcţiona fără oprire 18—24 de luni şi că oprirea necesară revizuirii şi întreţinerii instalaţiei are după o astfel de perioadă de exploatare o durată de 5 zile. Se apreciază că costul utilajului şi al echipamentului unei instalaţii, cu o capacitate de producţie de 50 000 t/an butadienă, este de 466 000 dolari, gradul de recuperare a butadienei fiind de 97%. O astfel de instalaţie este deservită de doi operatori pe schimb.

Utilizarea dimetilacetamidei ca solvent de extracţie a butadienei constituie principiul unui procedeu industrializat acum patru ani de Union Carbide. În acest procedeu, fracţiunea $C_4$ brută este supusă într-o primă fază unei distilări extractive în care butadiena se separă de butene şi butan. În această operaţie temperatura de lucru variază între 30 şi 70°C, iar presiunea între 3,1 şi 5,2 at. O a doua operaţie constă din introducerea amestecului de butadienă-solvent într-un turn de spălare, care permite recuperarea solventului şi separarea butadienei, care este parţial reciclată. Instalaţia conţine în continuare şi o a doua unitate de distilare extractivă completată cu un turn de spălare. În coloana de distilare extractivă din această a doua unitate se lucrează la temperaturi comparabile de cele din prima coloană, dar la presiuni mult mai reduse, şi anume la 0,35—2,1 at. Turnul de spălare funcţionează, însă sub presiune mai ridicată pentru a asigura separarea acetilenelor din solvent. Fracţiunea $C_4$, bogată în butadienă, rezultată din ultimul turn de spălare este introdusă succesiv în două coloane de distilare, în care are loc separarea acesteia de butene. Procedeul descris permite recuperarea butadienei cu un randament de 99% produsul obţinut avînd o puritate de 99,6%. Pierderile de dimetilacetamidă pe tona de butadienă extrasă sînt apreciate la 16 kg. Se afirmă că pentru o instalaţie cu o capacitate de producţie de 16 000 t/an butadienă investiţia specifică pe kilogramul de butadienă este de 0,1 dolari în cazul procedeului Union Carbide, faţă de 0,16 dolari în cazul procedeului de extracţie cu furfurol. În ceea ce priveşte cheltuielile de exploatare ale instalaţiei se apreciază că acestea sînt cu 10% mai mici în cazul dimetilacetamidei în comparaţie cu instalaţiile cu furfurol.

Extracţia butadienei cu N-metilpirolidonă a fost pusă la punct de firma B.A.S.F., prima instalaţie industrială folosind acest procedeu, la o capacitate de producţie de 70 000 t/an butadienă, fiind dată în funcţiune în luna martie 1968 la Dormagen în R.F. a Germaniei. În acest procedeu fracţiunea $C_4$ este supusă unei operaţii de absorbţie principală, care se realizează într-un turn de absorbţie cu N-metilpirolidonă şi unul de spălare, în care se utilizează ca solvent butadiena. În această operaţie se elimină hidrocarburile $C_3$ şi 2-pentenele, însă nu se elimină metilacetilena, acetilenele superioare şi vaporii de apă. Pentru eliminarea acetilenelor superioare şi a vaporilor de apă are loc o a doua purificare, cu N-metilpirolidonă, din care rezultă butadiena în faza lichidă. Produsul astfel obţinut conţine o mică cantitate de metilacetilenă care este aproape tot atît de solubilă în N-metilpirolidonă ca şi butadiena. Datorită faptului că aceste două produse se deosebesc printr-o diferenţă relativ mare a punctelor de fierbere, separarea butadienei se obţine prin fracţionare. Fracţiunea lichidă, care rezultă la partea inferioară a coloanei de spălare, conţinînd N-metilpirolidonă, butadienă, acetilene şi alene se supun unei degazări pentru separarea butadienei de N-metilpirolidonă care se reintroduce în circuit. Randamentele de extracţie prin acest procedeu sînt de 96—97%, iar butadiena obţinută are o concentraţie minimă de 99,9%. Butenele rezultate ca subprodus nu conţin mai mult de 1% butadienă, conţinutul în butadienă al acestora putînd fi redus la 0,1—0,2% dacă se consideră necesar. Cu toate că una dintre calităţile principale a N-metilpirolidonei este marea sa stabilitate termică, acesteia i se adaugă apă în proporţie de 5—10% în vederea coborîrii punctului de fierbere de la 209°C la 126—145°C, în vederea reducerii riscului formării de răşini. Se apreciază că aplicarea acestui procedeu este avantajoasă la capacităţi de producţie de minimum 20 000 t/an butadienă, sub acest nivel fiind raţională utilizarea unei astfel de capacităţi la un grad de utilizare de pînă la 60—70%.

**Ureea** a ocupat un loc important în publicaţiile de specialitate de la începutul anului 1969, ca urmare a creşterii continue a consumului şi a numărului tot mai mare de instalaţii noi destinate acoperirii acestuia. Numai în ultimii doi ani s-au realizat pe plan mondial circa 70 de instalaţii de uree cu o capacitate totală de 11 mil. t anual şi se apreciază că în următorii doi ani se vor mai construi altele, care vor aduce capacitatea mondială de producţie de uree pînă la 31 mil. t anual, la sfîrşitul anului 1970. Poziţia relativă a ureei în raport cu alte îngrăşăminte cu azot rezultă din următoarea estimare. În anul 1971 capacitatea totală a industriei îngrăşămintelor chimice, pe plan mondial, se apreciază că va atinge 109 mil. t elemente nutritive, din care 49 mil. t/an azot, 33 mil. t/an $P_2O_5$ şi 27 mil. t/an $K_2O$. Din întreaga producţie de azot din anul 1971, 21% va fi realizată sub formă de uree în timp ce sulfatul de amoniu, care în anul 1967 reprezenta 20% din producţia mondială de azot, va reprezenta în anul 1971 numai 10%, iar azotatul de amoniu, care în prezent ocupă primul loc, reprezentînd 33% din azotul total produs în anul 1967, se apreciază că va scădea la 24% în anul 1971.

În ceea ce priveşte mărimea instalaţiilor este de semnalat faptul că în timp ce acum zece ani capacitatea maximă a unei linii tehnologice nu depăşea 30 000 t/an, capacităţile uzuale date în funcţiune în ultimii ani sînt de 100 000 t/an, iar în ultimul timp se manifestă tot mai intens tendinţa de a se trece la instalaţii de 300 000 t/an.

Cu tot conţinutul ridicat în azot (46%) în comparaţie cu azotatul de amoniu (35% N) sau cu sulfatul de amoniu (21% N), ureea a cîştigat un teren larg de aplicaţie abia în ultimii ani în mod deosebit în ţările sub-tropicale şi tropicale. Dezavantajele ureei constau din stabilitatea relativ redusă, după aplicarea în sol, şi din incompatibilitatea sa cu multe alte îngrăşăminte. În regiunile reci utilizarea ureei este limitată de dificultăţile legate de hidroliza acesteia în sol şi de absenţa unor bacterii care să ajute la asimilarea ei, în timp ce în regiunile bogate în ploi torenţiale ureea este mai slab asimilată decît sulfatul de amoniu. În regiunile în care după perioadele bogate în precipitaţii atmosferice urmează perioade de secetă, utilizarea ureei poate deveni neeconomică datorită volatilizării amoniacului. Ca urmare, creşterea importantă a consumului de uree, în ultimii ani, pe plan mondial se datoreşte, în principal, ţărilor în curs de dezvoltare a căror climat corespunde pe deplin utilizării avantajoase a ureei.

Procedeele cele mai răspîndite pe plan mondial în noile instalaţii şi competitive, sînt sumar analizate, după cum urmează:

Procedeul DSM cu recirculare totală a amoniacului şi a bioxidului de carbon, rezultate prin descompunerea carbamatului. Această descompunere are loc prin stripare cu bioxid de carbon. Pe baza acestui procedeu se pot construi instalaţii cu capacităţi de producţie de pînă la 500 000 t/an. Pentru o instalaţie cu o capacitate de producţie de 330 000 t/an uree granulată se dau următorii indicatori tehnici economici:

| | Uree cu 0,9% biuret | Uree cu 0,3% biuret |
|---|---|---|
| Costul instalaţiei | 6,5 mil. dol. | 7,1 mil. dol. |
| Consumuri specifice: | | |
| amoniac t/t | 0,570–0,580 | 0,570–0,580 |
| bioxid de carbon t/t | 0,755–0,770 | 0,755–0,770 |
| energie electrică, kWh/t | 125–130 | 135–140 |
| abur (25 at) t/t | 1–1,05 | 1,05–1,10 |
| apă de răcire (25°C) $m^3/t$ | 55–65 | 55–65 |
| abur debitat (3 at) t/t | 0,15–0,10 | 0,35–0,30 |
| Manoperă directă, operatori/schimb | 3 | 3 |

Procedeul SNAM-Progetti care realizează descompunerea carbamatului prin stripare cu amoniac poate fi realizat în instalaţii cu capacităţi de producţie de pînă la 600 000 t/an. În prezent o singură instalaţie cu o capacitate de producţie de 23 000 t/an funcţionează în Italia, iar în anul 1969 urmează să fie dată în funcţiune în Spania o a doua instalaţie cu o capacitate de producţie de 100 000 t/an. Pentru anul 1970 se prevede darea în funcţiune a unei instalaţii de 100 000 t/an în Italia, a unei a doua de 200 000 t/an în Mexic şi a unei a treia instalaţii de 300 000 t/an tot în Italia.

Pentru o instalaţie cu o capacitate de producţie de 330 000 t/an uree granulată se dau următorii indicatori tehnico-economici:

| | Uree cu 0,6% biuret | Uree cu 0,25% biuret |
|---|---|---|
| Costul investiţiei | 6,75 mil. dol. | 7,55 mil. dol. |
| Consumuri specifice: | | |
| amoniac t/t | 0,570–0,575 | 0,570–0,575 |
| bioxid de carbon, t/t | 0,745–0,750 | 0,745–0,750 |
| energie electrică, kWh/t | 100–105 | 110–115 |
| abur (25 at) t/t | 0,95–1,0 | 1,05–1,10 |
| apă de răcire (28°C) $m^3/t$ | 60–65 | 60–65 |
| Manoperă directă, operatori/schimb | 3 | 3 |

Procedeul Chemico cu recirculare totală în fază lichidă este aplicat în numeroase instalaţii din S.U.A., Canada, India şi Japonia avînd capacităţi de producţie între 40 000 t/an şi 290 000 t/an, permite livrarea ureei atît sub formă de produs solid obţinut prin evaporare, cristalizare la presiune atmosferică sau cristalizare sub vid, cît şi livrarea sub formă de soluţie de 76%.

Pentru o instalaţie cu capacitate de producţie de 330 000 t/an se dau următorii indicatori tehnico-economici:

| | Uree obţinută prin: | | |
|---|---|---|---|
| | Evaporare | Cristalizare atmosferică | Cristalizare sub vid |
| Costul investiţiei | 6,1 | | 6,3 |
| | mil. dolari în funcţie de condiţiile locale | | |
| Consumuri specifice: | | | |
| amoniac, t/t | 0,580 | 0,580 | 0,580 |
| bioxid de carbon, t/t | 0,750 | 0,750 | 0,750 |
| energie electrică, kWh/t | 170 | 186 | 1,84 |
| aburi (10 at) t/t | 0,8 | 1,05 | 1,05 |
| aburi (3,5 at) t/t | 0,45 | 0,25 | 0,25 |
| apă de răcire (11°C) $m^3/t$ | 70 | 70 | 70 |
| Manoperă directă operatori/schimb | 4 | 4 | 4 |

Procedeul Toyo Koatsu cu recirculare totală în soluţie este aplicat industrial într-o instalaţie cu o capacitate de producţie de 240 000 t/an dată în funcţiune în Japonia în 1966 şi este folosit pentru o a doua instalaţie ce se află în curs de construcţie, pentru o capacitate de producţie de 500 000 t/an. Acest procedeu se prezintă în trei variante, şi anume:

— varianta A — cu o singură treaptă de comprimare a bioxidului de carbon şi cu cristalizarea ureei sub vid;

— varianta B — cu o singură treaptă de comprimare a bioxidului de carbon şi cu granulare directă;

— varianta C — cu două trepte de comprimare a bioxidului de carbon şi cu cristalizarea ureei sub vid.

Pentru o instalaţie de 330 000 t/an uree, se dau următorii indicatori tehnico-economici:

| | Varianta A | Varianta B | Varianta C |
|---|---|---|---|
| Costul invenţiei | 5,6 mil. dol. în toate variantele | | |
| Consumuri specifice: | | | |
| amoniac, t/t | 0,570 | 0,570 | 0,570 |
| bioxid de carbon, t/t | 0,750 | 0,750 | 0,750 |
| energie electrică, kWh/t | 160 | 160 | 110 |
| aburi, 13 at, t/t | 1,50 | 1,40 | — |
| aburi, 42 at, t/t | — | — | 1,0 |
| apă de răcire, $m^3/t$ | 73 | 67 | 63 |
| Manoperă, directă, operatori/schimb | 4 | 4 | 4 |

Dintr-o sumară analiză comparativă a procedeelor enumerate rezultă în mod evident faptul că consumul specific de materii prime este practic acelaşi în toate procedeele aşa încît competitivitatea dintre ele se axează pe reducerea consumului de utilităţi, precum şi a investiţiei specifice. Din aceste foarte bine cunoscute motive specialiştii firmelor de engineering pentru instalaţiile de uree îşi manifestă un interes tot mai mare asupra utilizării compresoarelor centrifugale în comprimarea bioxidului de carbon, apreciind că în acest mod se va putea realiza o reducere atît a investiţiei, cît şi a costurilor de comprimare a bioxidului de carbon. Din studiile tehnico-economice elaborate

de constructorii de compresoare centrifugale rezultă următoarele:

— în cazul instalațiilor ce funcționează la presiunea de 130 at, compresoarele centrifugale devin avantajoase la capacități de peste 400 t/zi, în timp ce în cazul instalațiilor ce funcționează la presiunea de 220 at, compresoarele centrifugale devin avantajoase la capacități de producție de peste 700 t/zi;

— în cazul instalațiilor ce funcționează la presiuni de ordinul a 350 at compresoarele centrifugale nu sînt avantajoase decît la capacități de producție de peste 1 200 t/zi.

Se apreciază că perfecționările constructive ce se vor aduce în viitorul apropiat compresoarelor centrifugale, mai ales cu privire la creșterea turației și la reducerea diametrului turbinei vor coborî actualele limite de utilizare a acestor compresoare în noile instalații de sinteză a ureei.

**Producția mondială de detergenți sintetici** depășește în anul 1969 producția mondială de săpun și agenți de spălare pe bază de acizi grași, care a atins în anul 1967 șase milioane tone, față de 5,2 mil. cît a reprezentat producția mondială de detergenți de sinteză. Este de remarcat faptul că în timp ce producția totală de agenți de spălare a crescut din anul 1960 în anul 1967 cu 28%, de la 11,5 mil. t la 14,7 mil. t, producția mondială de săpun a crescut cu numai 3% de la 5,8 mil. t la 6 mil. t, iar producția mondială de detergenți sintetici a crescut cu 80%, de la 2,9 mil. t la 5,2 mil. t.

Industria de agenți de spălare, și în mod deosebit industria săpunului, constituie ramura industriei chimice cea mai răspîndită din punct de vedere geografic întrucît necesitatea strîngentă a acestor produse pe de o parte și investiția relativ redusă și tehnologia relativ puțin complicată a făcut ca această ramură industrială să se dezvolte chiar și în țările cel mai puțin dezvoltate. La nivelul anului 1966, din producția mondială de agenți de spălare circa 80% a fost realizată în Europa, America de Nord, Japonia, Australia și Noua Zeelandă.

În ceea ce privește consumul mediu de agenți de spălare pe cap de locuitor în anul 1966 acesta a atins pe plan mondial 4,4 kg. Pe țări, locul întîi este ocupat de S.U.A. cu 18,8 kg/an. Locul al doilea este ocupat de R. D. Germană cu 15,8 kg/an. În același an consumul de agenți de spălare, pe cap de locuitor, în țările capitaliste din vestul Europei a atins 11,5 kg/an, iar în Canada a atins 11,9 kg/an. În țările din America de Sud consumul mediu pe cap de locuitor a atins 4,7 kg/an, oscilînd între un maximum de 10,3 kg/an în Argentina și un minimum de 1,7 kg/an în Ecuador. În țările Americii Centrale, consumul mediu de agenți de spălare a atins 4,5 kg, cu un maximum în Cuba de 6,7 kg/an și cu un minimum în Guatemala de 2,5 kg/an. În Asia consumul mediu pe cap de locuitor a fost de 1,1 kg cu minimum de sub un kilogram în Indonezia, Pakistan, Tailanda și Vietnamul de Sud. În țările Africii consumul mediu pe cap de locuitor a atins 2,2 kg/an cu maxim de 7,6 kg în R.S.A. și 5,2 kg în Coasta de Fildeș și cu un minim de 1,7 kg în Congo.

Detergenții sintetici nu s-au introdus numai ca agenți de spălare în industrie sau în scopuri menajere. Ei pătrund tot mai mult și în articolele de toaletă. Astfel, în anul 1967 detergenții sintetici au reprezentat 20% din totalul agenților de spălare folosiți de populația din S.U.A., sub formă de articole de toaletă în timp ce în anul 1955, adică acum 12 ani, aceste produse nu reprezentau decît 1% din totalul agenților de spălare folosiți sub formă de articole de toaletă. Este evident faptul că detergenții folosiți în articolele de toaletă sînt toți biodegradabili și nu au acțiune iritantă asupra pielii. Un avantaj principal al acestor produse constă în faptul că ele nu precipită în prezența apelor bogate în săruri de calciu în care săpunurile obișnuite sînt insolubile.

În industria săpunurilor și a detergenților folosiți ca articole de toaletă săpunurile bactericide ocupă o pondere din ce în ce mai mare în urma cercetărilor efectuate într-o serie de țări, cu privire la rolul negativ al bacteriilor din aer asupra pielii. Experiențele au dovedit că prin spălarea continuă a pielii cu apă sterilă, timp de 30 min, numărul de bacterii rămase pe suprafața pielii, se reduce abia la jumătate, în timp ce prin folosirea unui săpun în care s-au încorporat mici cantități de substanțe bactericide, nu numai că se distrug toate bacteriile, dar în timpul spălării cantității infime de bactericide sînt adsorbite prin piele împiedicînd reproducerea bacteriilor timp de cîteva zile după spălare. Cel mai răspîndit bactericid pentru săpunurile de toaletă este hexaclorofenul. Paralel se mai utilizează și 3, 4, 4'-tricarbanilida, 3, 4, 5-tribromsalicilanilida, precum și 4, 4'-diclor 3-(triclormetil) carbanilida. Săpunurile bactericide împiedică și apariția mirosului dezagreabil al transpirației. Cercetările efectuate în acest domeniu au dovedit că transpirația umană este inodoră, mirosul care apare fiind provocat de produsele de descompunere ale acesteia sub acțiunea bacteriilor ce se găsesc pe suprafața pielei, așa încît prin reducerea densității de bacterii pe suprafața pielii ca urmare a folosirii de săpunuri bactericide, dispare și cauza generatoare a proceselor de descompunere a produselor transpirației.

O altă clasă de compuși utilizați tot mai larg în industria agenților de spălare o constituie așa-numiții agenți de strălucire care reflectă mai puternic culorile de nuanțe deschise ale țesăturilor creînd impresia unei eficacități superioare a agenților de spălare. În prezent, în industria agenților de spălare sînt folosiți ca adaosuri peste 250 de agenți de strălucire optică. Pentru detergenții utilizați la spălarea țesăturilor de bumbac se folosește acidul bis-triazenil-4,4°-diaminostilben-2, 2°-disulfonic care se obține din clorură de cianuril și sarea disodică a acidului diamino-stilven-disulfonic. Alți derivați folosiți în același scop sînt acidul disulfonic al benzidinsulfonei, acidul benzimidazolil stilbensulfonic și acidul naftotriazolilstilbensulfonic care sînt stabili la acțiunea oxidantă a clorului folosit ca agent de albire. Pentru detergenții utilizați la spălarea fibrelor de lînă și a celor poliamidice se folosesc derivați ai aminocumarinei și ai difenilpirazolinei. Acești agenți de strălucire optică nu sînt stabili la acțiunea clorului.

Derivații bis-benzoxazolilului, ai naftoxazolilului și ai naftotriazolilului constituie agenți de strălucire optică cu mare afinitate pentru fibrele poliesterice și poliamidice. Afinitatea acestor agenți, precum și proprietățile fluorescente sînt determinate de structura lor chimică și, în special de existența mai multor duble legături conjugate și a unui nucleu aromatic cu configurație coplanară. Din cercetările efectuate pînă în prezent s-a constatat că agenții de strălucire optică prezintă un efect optic mai intens pe suprafața bumbacului decît pe suprafața fibrelor sintetice. În ceea ce privește menținerea acestei proprietăți pe suprafața țesăturilor, în timp, după spălare, se pare că intensitatea strălucirii depinde de mulți factori ca umiditatea țesăturii, temperatură, prezența unor urme de ioni metalici etc. În sfîrșit industria detergenților a mai generat în ultimii ani și o a treia clasă de compuși care împiedică aglomerarea acestora și accelerează dizolvarea lor în apă. Din această clasă fac parte succinatul disodic, sulfosuccinatul de sodiu și sodiuxilensulfonatul, care se folosesc în proporții de 10% față de cantitatea de detergent, în comparație cu tripolifosfatul de sodiu care imprimă detergentului aceleași proprietăți la o concentrație de 20%, dar care prezintă dezavantajul de a fi higroscopic.

★ ★ ★

În anul 1968, producția mondială de detergenți a fost pentru prima dată mai mare decît aceea de săpunuri. În 1967, producția acestor substanțe a crescut cu 3,5%, ajungînd la 14,7 mil. t, din care mai mult de jumătate produse sintetice. Este prevăzut ca pentru 1969 această depășire să fie mai accentuată.

★

În S.U.A., la Belvedere (New Jersey), este în construcție cea mai modernă și cea mai mare fabrică de acid ascorbic. În întregime automatizată și condusă cu ajutorul ordinatoarelor, instalația va costa 40 mil. dolari și va produce 7 700 t/an. Darea în funcțiune este prevăzută pentru sfîrșitul anului 1970.

★

Experții economiști prevăd pentru industria americană de materiale plastice o creștere excepțională. Producția de 4,5 mil. t din anul 1965 se va dubla probabil pînă în anul 1970, atingînd 9 mil. t. În anul 1980, aceeași producție va atinge 18—20 mil. t.

Se vorbește deja că anul 1980 va fi era materialelor plastice, care vor fi utilizate în toate domeniile. În consecință, ele vor fi tot atît de importante, așa cum este acum oțelul obișnuit.

★

Un nou procedeu privind finisarea țesăturilor textile a fost introdus industrial în S.U.A. Acesta constă în tratarea țesăturilor formate din 65% fibre poliesterice și 35% bumbac cu raze β,

după procedeul denumit Visa. Aceasta conferă ţesăturilor calităţi superioare, mai ales în ceea ce priveşte comportarea la spălare şi menţinerea formei.

★

De curînd a fost semnat un contract între Republica Democrată Germană şi firma ENSA în valoare de 245 mil. franci privind construirea unui complex chimic care va produce: anilină, formaldehidă, poliesteri şi o instalaţie de cracare catalitică. Acesta constituie cel de-al treilea complex industrial realizat de această firmă în R.D.G.

★

O nouă fabrică de îngrăşăminte cu azot, cu o capacitate de 250 000 t/an, este în construcţie în R. P. Ungară în cadrul Combinatului chimic de la Tissa. Întregul complex a costat 2,7 miliarde forinţi, din care 830 mil. utilaje importate din U.R.S.S. La mijlocul anului 1969 urmează să intre în producţie instalaţia de etilenă, după care cea de polietilenă, cu o capacitate de 24 000 t/an.

★

Noi zăcăminte de petrol au fost descoperite în Alaska, care măresc cu 25% rezervele totale ale Statelor Unite. Acest stat, al optulea în ceea ce priveşte producţia de petrol a Americii, are un climat nefavorabil, ceea ce ridică probleme serioase de exploatare.

★

În S.U.A., la Riverdale — Chicago, este în construcţie o uzină pentru tratarea apelor reziduale de la decaparea oţelurilor. Instalaţia prelucrează zilnic peste 450 000 l soluţie epuizată care conţine clorură feroasă şi acid clorhidric. Aceasta este tratată, mai întîi, cu lapte de var, cînd are loc precipitarea hidroxidului feros, care după oxidare, trece în $Fe_3O_4$, ce se separă prin filtrare. Clorura de calciu din soluţie se tratează cu acid sulfuric, cu formarea gipsului. Acesta din urmă se elimină, iar acidul clorhidric se recirculă, ceea ce face procedeul mult mai economic în comparaţie cu altele.

★

În Anglia, la Yorkshire, urmează să înceapă construcţiile la prima mină de potasiu din această ţară. Aceasta va costa 66 mil. dolari şi va prelucra anual 1 mil. t minereu. Darea în funcţiune este prevăzută pentru anul 1974. Jumătate din producţie va satisface necesarul intern, iar restul va merge la export.

★

Perspectiva fabricării îngrăşămintelor în India este spectaculoasă. În anul 1968 s-au produs 600 000 t îngrăşăminte cu azot, urmînd ca în anul în curs să ajungă la 894 000 t prin darea în funcţiune a complexului de la Namrup. În diferite stadii de realizare mai sînt încă alte şase unităţi, din care una de 1 000 t/zi amoniac. O dată cu intrarea în funcţiune a acestora, urmează ca în 1970—1971 să se producă circa 2 mil. t, iar în 1973 circa 2,4 mil. t.
În 1968 consumul de îngrăşăminte cu fosfor a fost de 650 000 t $P_2O_5$ şi cele cu potasiu — de 450 000 t. Potasiul în întregime se importa, în timp ce îngrăşămintele cu fosfor s-au produs la un tonaj de 419 000 t $P_2O_5$. Pentru anul 1971 sînt prevăzute a se fabrica 520 000 t $P_2O_5$ şi 1,8 t în 1975, prin construirea unui număr de nouă mari uzine de îngrăşăminte complexe.

★

Firma Goodrich îşi dezvoltă din ce în ce mai mult baza de micropiloţi, ca un mijloc mai eficient şi rapid de cercetare şi industrializare a noilor procedee. În acest scop, de curînd a fost dat în funcţiune un nou laborator de inginerie în cadrul centrului de la Brecksville. Construcţia acestuia a costat mai multe milioane de dolari şi este astfel echipat că poate exploata simultan 30 micropiloţi. Dintre lucrările mai importante studiate după acest sistem şi ajunse deja în producţie, se citează instalaţia de izopren de la Beaumont Texas şi cea de cauciuc sintetic de la Houston.

★

În S.U.A., la Geismar, a fost dată în folosinţă una dintre cele mai mari fabrici de metanol — construită de firma Chemico. Aceasta produce 800 t/zi pe o singură linie şi foloseşte compresoare centrifugale.

★

În Republica Democrată Germană, la Schkopau, se construieşte o fabrică pentru obţinerea polipropilenei de densitate mare, după procedeul Sinclair. Darea în funcţiune este prevăzută pentru anul 1971.

★

Firma Kellog a dat în funcţiune la Borger-Texas, în mai puţin de 11 luni, o fabrică de amoniac ce produce 1 000 t/zi pe o singură linie. Uzina a început să producă la întreaga capacitate, la 12 zile după introducerea în instalaţie a gazului metan. Amoniacul obţinut este distribuit cu ajutorul unei conducte direct la consumatorii din statele Kantucky, Nebraska şi Iawa.

★

Societatea olandeză DSM îşi măreşte capacitatea de producţie a amoniacului, prin construirea unei noi unităţi, în cadrul complexului de la Geleen. Aceasta va produce 1 500 t/zi amoniac pe o singură linie şi va fi terminată la sfîrşitul anului 1970, începutul lui 1971. Investiţiile se apreciază la aproximativ 28 mil. dolari.

★

În R. S. Cehoslovacă, la Novaky, urmează să se construiască, de către firma Uhde, un complex petrochimic. Acesta constă dintr-o fabrică de acetilenă şi una de etilenă ce vor folosi ca materie primă produsele de păcură şi vor lucra după procedeul de piroliză la temperatură ridicată pus la punct de Hoechst A. G. Ambele produse vor servi la obţinerea clorurii de vinil.

★

În Spania, la Puente Mayorga, a fost construită o fabrică ce va produce detergenţi alchil liniari biodegradabili. Instalaţia va prelucra 50 000 t alchilbenzen şi este prima din Europa care utilizează această sinteză.

★

Societatea Rhone-Poulenc construieşte în Brazilia o instalaţie ce va produce anual 50 000 t fenol, în cadrul unui complex ce va fabrica nylon. Darea în exploatare este prevăzută pentru iulie 1970.

★

În Uniunea Sovietică, în regiunea subcarpatică a Ukrainei, este prevăzută a se realiza o fabrică ce va produce tetraclorură de carbon şi percloretilenă. Capacitatea instalaţiilor este estimată la 30 000 t/an şi vor fi construite de firma franceză Speichim.

★

În Japonia, la Kurosaki, societatea Mitsubishi îşi măreşte capacitatea de producţie a amoniacului, cu o linie ce va produce 363 000 t/an. Ca materie primă se vor folosi gazele rezultate de la reformarea catalitică a produselor de păcură. Marea majoritate a amoniacului fabricat se va folosi la obţinerea caprolactamei, acrilonitrilului şi a altor derivaţi, şi numai o treime ca îngrăşămînt.

★

Cea de-a doua fabrică de separare a butadienei din produse petroliere a început să producă din septembrie în Japonia, la Jhonsbru. Capacitatea de producţie este de 100 000 t/an şi este cea mai mare de acest fel. Fabrica utilizează procedeul BPB, pus la punct de firma Geon, şi va costa 2,4 mil. dolari. Prima instalaţie de acelaşi fel produce 45 000 t.

★

Noua uzină de amoniac de la Schwedt, Republica Democrată Germană, construită de firma Humphreys, a fost dată oficial în funcţiune la 22 noiembrie 1968. Instalaţia a intrat în funcţiune fără a pune probleme şi produce la capacitatea prevăzută.

★

O instalaţie pentru fabricarea cloratului de potasiu, cu o capacitate de 8 000 t/an, putînd ajunge la 10 000 t, este în curs de construcţie la Oulu-Finlanda. Produsul finit se foloseşte la obţinerea hîrtiei. Procedeul folosit este cel pus la punct de Societatea Krebs, care este şi constructorul instalaţiei.
Darea în funcţiune este prevăzută pentru decembrie 1969.

Societatea Aquitaine-Franţa a început construcţia unei uzine la Mont, pentru fabricarea nylonului-12 şi să mărească pe cea care produce nylon-11. Aceasta din urmă, comercializat sub denumirea de Rilsa se obţine în cadrul uzinei de la Memet în cantitate de 50 000 t/an, urmînd să ajungă în 1970 la 60 000 t. Decizia de a se fabrica şi nylon-12 este rezultatul cercetărilor întreprinse mai bine de 10 ani. Acesta are aceleaşi proprietăţi ca şi nylonul-11, dar foloseşte ca materie primă butadiena în locul uleiului de ricin, care are un preţ ridicat şi este greu de aprovizionat.

★

În Franţa, la Douvrain, este în construcţie o unitate de acid fosforic capacitate de 200 t/zi $P_2O_5$. Acidul produs va conţine 35% $P_2O_5$ şi poate fi concentrat — în funcţie de utilizări — pînă la 54%. Intrarea în producţie este prevăzută pentru începutul anului 1970.

★

În cadrul complexului de la Lacq, s-a dat în producţie o fabrică de obţinere a dimetilsulfoxidului, cu o capacitate de 1 000 t/an. Produsul, care face parte din grupa derivaţilor tioorganici, are utilizări multiple, fiind bine cunoscută proprietatea sa de solvent selectiv.

★

În Japonia a început construirea unei instalaţii ce va produce anual 1 000—1 500 t proteine pentru hrana animalelor, pornind de la produse petroliere. Procedeul este al firmei British Petroleum de la care s-a cumpărat licenţa şi care a dat asistenţa la realizarea unităţii ce foloseşte în acelaşi scop parafina.
Aceasta este cea de-a treia fabrică ce va lucra după această metodă, prima fiind la Lavera-Franţa şi alta la Grangemouth-Anglia.

★

În Norvegia s-a construit un Comitet de cercetări ştiinţifice şi industriale de metalurgie ce urmează a studia posibilitatea valorificării pămînturilor rare. În această ţară, în special la graniţa cu Suedia, se găsesc zăcăminte bogate in yterbiu, ytriu, terbiu şî erbiu. Proprietăţile fizice ale acestora le conferă o valoare deosebită pentru industrie.

★

Producţia de bor a Turciei una din principalele ţări ce dispune de cantităţi mari de colemanită, este în continuă creştere. Astfel, extracţia de minereu a crescut de la 225 286 t (5,4 mil. dolari) în 1966 la 228 500 t (6,39 mil. dolari) în 1967.
De asemenea, exportul de colemanită a crescut în acelaşi ritm, devenind, în ordinea importanţei, a treia sursă de devize a ţării. Principalii importatori sînt: Italia, Franţa, Statele Unite, Anglia.

★

Producţia industriei chimice a Uniunii Sovietice a crescut în primele trei trimestre ale anului 1968, faţă de aceeaşi perioadă a anului 1967, cu 12%, fiind următoarea: acid sulfuric 7 485 000/t (+4%), îngrăşăminte 32,1 mil. t (+9%), carbonat de sodiu 2,45 mil. t (+5%), substanţe fitofarmaceutice 179 000 t (+9%), materiale plastice 945 000 t (+16%), fibre artificiale şi sintetice 410 000 t (+10%).

★

În Republica Democrată Germană, este în funcţiune, încă din anul 1968, în cadrul complexului de la Leuna „Walter Ulbricht", o instalaţie de separare a butadienei. Metoda aplicată, cunoscută sub denumirea de „Difexproze", foloseşte ca solvent selectiv dimetilformamida. În acest mod se poate obţine butadienă de puritate mare, pornind de la produse petroliere.

★

În Puerto-Rico, lîngă Guayanilla, urmează a se construi un mare complex industrial ce va costa multe milioane de dolari şi va produce 700 000 t/an oxigen şi azot ultra pur. Aceasta va fi una dinre cele mai mari fabrici de fracţionare a aerului din lume, precum şi în ceea ce priveşte capacităţile de depozitare a produselor finite. Oxigenul şi azotul vor fi transportate pe conducte direct la consumator şi vor fi utilizate la fabricarea oxidului de etilenă, a hidrocarburilor clorurate, a cauciucului, în industria electronică şi la obţinerea şi prelucrarea unor metale.
Darea în funcţiune este prevăzută pentru anul 1970.

★

În Republica Federală a Germaniei, Societatea Bayer a început fabricarea la scară industrială a unui nou agent transportor de căldură Difyl DT. Acesta se utilizează acolo unde vaporii de apă se dovedesc insuficienţi, în special la eliminarea căldurii din reacţiile exoterme. Avantajul principal al acestuia constă în aceea că poate fi utilizat fără să se ţină seama de natura materialului.
Produsul este un lichid limpede, galben, cu stabilitate nelimitată, ce poate fi folosit pînă la 340°C.

★

În regiunea septentrională a Republicii Federale a Germaniei, au început investiţii privind punerea în evidenţă a unor rezerve de peste 250—300 miliarde $m^3$ de gaze naturale. În acest scop, guvernul federal va aloca între 10 şi 20 mil. mărci.

★

Firma OESW din Austria construieşte în India, la Kerola, o fabrică de sulfat de amoniu ce foloseşte ca materie primă gipsul. Intrarea în producţie este prevăzută pentru începutul acestui an.
O instalaţie identică va fi în curînd gata şi în California.

★

În Columbia va începe, în curînd, exploatarea unuia din cele mai bogate zăcăminte de minereu de nichel din lume. Acesta se află în zona de sud, în departamentul Bolivia. Pentru exploatarea acestor minereuri nichelifere, s-a prevăzut suma de 80 mil. dolari şi va începe în 1970. Majoritatea nichelului va fi exportat, dată fiind cererea mare pe plan mondial din acest metal.

★

În Spania, în regiunea Asturia, este în construcţie o fabrică pentru obţinerea celulozei. Aceasta va putea prelucra anual între 500 000 şi 600 000 $m^3$ de lemn de eucalipt şi pin, pentru a produce 100 000 t celuloză. Investiţiile sînt prevăzute la 1 200 mil. pesetas.

★

În S.U.A., în cadrul Universităţii din Louisiana, s-a studiat în fază-pilot o metodă de transformare a deşeurilor celulozice în substanţe hrănitoare, bogate în proteine. Este vorba de un procedeu biologic ce foloseşte microorganisme de natura Cellumonas, care descompun celuloza cu formare de fracţiuni digestibile. Materia primă este mai întîi măcinată, apoi se amestecă cu apă alcalinizată, după care se adaugă microorganismele. Produsul obţinut conţine, raportat la substanţă uscată, 50% proteine, 40% celuloză, hidraţi de carbon şi foarte puţine substanţe grase.
O instalaţie semiindustrială este în curs de realizare.

★

Uzina de negru de fum de la Belpre-Ohio, dată în funcţiune în septembrie 1968, a atins capacitatea proiectată încă înainte de sfîrşitul anului. Capacitatea de 300 000 kg/an reprezintă un sfert din necesarul Statelor Unite. Negrul de fum realizat se foloseşte în întregime în industria pneurilor şi corespunde calităţii „tread blacks".

★

În Anglia a fost pus la punct un aliaj pe bază de zinc-aluminiu, cunoscut sub numele de Prestal. Acesta are, la temperatura normală, calităţile oţelului obişnuit şi devine plastic şi deformabil la peste 260°C. El înlocuieşte cu succes oţelul în industria de automobile, datorită rezistenţei la coroziune foarte mare. Două firme au achiziţionat procedeul şi se aşteaptă ca în 1970 să apară primele automobile la care s-a folosit Prestal.

★

În partea de nord-est a Angliei urmează să intre în funcţiune, în curînd, o fabrică ce va produce pămînturi rare, după metoda de extracţie cu solvenţi. Aceasta este cea mai modernă uzină şi prima care lucrează după acest procedeu. Investiţiile au fost de 500 000 lire. Pămînturile rare rezultate se vor folosi pentru televiziunea în culori, în tehnologia nucleară, la colorarea sticlei ornamentale, în industria optică. Circa 70% din producţie se va exporta. Nu au fost publicate date în legătură cu capacitatea şi metoda de lucru.

# DOCUMENTARE · DOCUMENTARE · DOCUMENTARE

## CHIMIE FIZICĂ, CINETICĂ, CATALIZĂ

**Proprietăţile fizice ale hidrocarburilor (acrilaţi).** Sînt date grafice care permit stabilirea principalelor proprietăţi ale acrilaţilor: presiunea de vapori, căldura latentă de vaporizare, capacitatea calorică, densitatea, viscozitatea, tensiunea superficială şi conductibilitatea termică.

Gallant, R. W., Hydrocarbon Process, **47**, nr. 11, noiemb. 1968, p. 223–229.

**Calculul regimului optim al procesului de sinteză a acetatului de vinil în strat de catalizator pseudofluid.** Pentru alegerea regimului optim al sintezei acetatului de vinil în strat pseudofluid de catalizator, trebuie determinate ecuaţiile mărimilor $Y_\pi$ (productivitatea în acetat de vinil pe unitate de volum de catalizator şi în unităţi de timp) şi $Y_\varkappa$ (valoarea limită inferioară admisibilă a productivităţii). Variaţia activităţii catalitice în timp este dată de relaţia:

$$Y_{(\tau)} = Y_0 \exp\left[-\frac{t_a}{RT(\tau)} - K_{po}\int_0^\tau \exp\left(-\frac{tp}{RT(t)}\right) dt\right]$$

în care $Y_{(\tau)}$ este valoarea instantanee a productivităţii; $t_a$ -energia de activare a reacţiei globale; $tp$ -energia de activare a reacţiei de îmbătrînire a catalizatorului; $K_{po}$ -factor preexponenţial; $T$-temperatura la timpul $\tau$ şi $Y_0$-parametru caracterizînd viteza de reacţia pe catalizator proaspăt. Scăderea de viteză de reacţie datorită pierderilor de catalizator se exprimă prin introducerea factorului (1-at) — a fiind fracţie de catalizator transportată din reactor pe unitate de timp. Folosind calculatorul MH-7, se determină — după funcţia cunoscută $Y_{(\tau)}$ —funcţia $T_{(\tau)}$ determinînd variaţia temperaturii în reactor şi, implicit, regimul optim al reacţiei.

Hohlov, V. A. şi Lavrov, V. A., Him. Promîsl., nr. 1, ian. 1969, p. 8–10.

**Studiul gradului de conversie al etilbenzenului în stiren pe catalizatori de fier.** S-a cercetat într-o instalaţie de laborator procesul de conversie al etilbenzenului în stiren folosind două tipuri de masă de contact: tip SK, de fier-crom şi tip PO-5 de fier-calciu, ambele produse în R. P. Polonă. S-a stabilit că utilizarea catalizatorului PO-5 asigură obţinerea unui grad de conversie ridicat, conţinutul de stiren în produsele fluide ale reacţiei fiind de 50–65% în greutate (faţă de 36–40% în greutate, obţinute în cazul utilizării catalizatorilor de zinc). Noul catalizator prezintă o rezistenţă mecanică ridicată şi o bună selectivitate. Încercările de laborator au fost confirmate prin experimentări industriale.

Kubica, B., Przemysl Chem., **47**, nr. 12, dec. 1968, p. 753–755.

## INGINERIE CHIMICĂ

**Procedeele chimice franceze.** Într-o lucrare de sinteză sînt prezentate principalele procedee chimice puse la punct de organizaţiile de cercetare şi productive din Franţa. Circa 182 de procedee sînt clasificate după posesorii de licenţă şi apoi grupate pe subramuri ale industriei chimice (chimie de bază şi petrochimie, îngrăşăminte, diverse). Separat se prezintă şi procedeele de prelucrare a ţiţeiului. Pentru fiecare procedeu se descrie pe scurt tehnologia şi stadiul în care se află în prezent procedee originale, procedee valorificate pe scară industrială şi procedee în curs de dezvoltare. De asemenea, se dau indicaţii asupra principalelor societăţi franceze productive şi de inginerie, precum şi asupra unor grupe de utilaje pentru industria chimică realizate în Franţa (filtre, uscătoare, echipament din sticlă şi din oţel antiacid, amestecătoare, pompe şi utilaj pentru fabricarea apei grele).

Reis, T. Dr. şi Piquet, M., Chem. Process Eng., **50**, nr. 1, ian. 1969, p. 53–67.

**Captarea ceţii şi a picăturilor de acid sulfuric din gazele deşeu cu ajutorul demisterelor.** Aparatele de captare cu ţesături de tipul sitelor (aşa numitele „demistere") constituie utilaje simple, ieftine şi eficiente pentru reţinerea ceţii şi a picăturilor de acid sulfuric din industria $H_2SO_4$. Demisterele nu necesită practic nici o deservire, ci numai reparaţii curente şi prezintă avantaje importante datorită dimensiubilor lor reduse şi a rezistenţei specifice scăzute la trecerea fluidelor. Utilizarea lor este eficientă pînă la o limită inferioară a dimensiunilor particulelor captate de 1 mμ. Particulele mai mari de 3 mμ sînt captate în proporţie de peste 95%. În prezent, utilizarea demisterelor se extinde în toată lumea, în diferite procese din industria chimică. Se dau: schema instalaţiei-pilot experimentate în C.S.R., tipurile de ţesături experimentate în industria $H_2SO_4$ (din novodur) şi rezultatele obţinute.

Křižek, J. şi Kraft, J., Chem. Průmysl, **19(44)**, nr. 1 ian. 1969 p. 27–29.

**Metodă pentru măsurarea indirectă a debitului unor lichide şi materiale pulverulente.** Metoda de măsurare indirectă a debitelor fluidelor şi materialelor pulverulente se bazează pe teoria statistică a funcţiilor de corelaţie dintre valorile unor cantităţi fizice arbitrare (de exemplu temperatură, capacitate etc.) în două puncte distincte. Metoda poate fi aplicată pentru măsurarea debitelor în cazurile cînd nu pot fi folosite metodele tehnice şi aparatele uzuale, ca de exemplu pentru măsurarea debitelor unor lichide foarte vîscoase, a lichidelor cu suspensii dense, a gazelor impurificate ş.a. Se dau exemple de calcul pentru lichide şi pentru pulberi supuse transportului pneumatic.

Beck, M. şi Plaskowski, A. Przemysl Chem., **48**, nr. 1, ian. 1969, p. 25–28.

**Instalaţiile-pilot şi rolul acestora în extrapolarea industrială.** În mod obişnuit, instalaţiile-pilot servesc drept treaptă de experimentare intermediară între cercetările de laborator şi construcţia unităţii industriale. Experienţa acumulată în decursul ultimului deceniu duce la concluzia că realizarea unei instalaţii-pilot complete, care reproduce la scară redusă viitoarea instalaţie industrială, durează mult timp şi este scumpă. Apare ca fiind cu mult mai rentabilă divizarea procesului tehnologic în operaţii elementare şi realizarea acestora una cîte una. De asemenea, apare ca fiind utilă. uneori chiar obligatorie, păstrarea instalaţiei-pilot şi în timpul funcţionării instalaţiei industriale, atît pentru perfecţionarea mai rapidă a unor parametri industriali, cît şi pentru studiul materialelor de construcţie noi (în special a acoperirilor de protecţie) apărute între timp. Expunerea este susţinută prin exemple privind fabricarea hidratatului de hidrazină, a oxiclorurii de carbon şi a cloroformiaţilor.

Pariselle, P., Chim. Ind. (Paris), Génie Chimique, **100**, nr. 11, dec. 1968, p. 1 755–1 757.

**Îmbunătăţirea reactoarelor pentru sinteze organice din instalaţiile-pilot.** Sînt prezentate îmbunătăţirile constructive şi de exploatare a reactoarelor din oţel inoxidabil sau a celor căptuşite cu sticlă (40–800 l) folosite în instalaţiile-pilot pentru sinteza medicamentelor sau a produselor organice, ca de exemplu: garniturile şi etanşeizarea părţii superioare, iluminarea interioară mai bună pentru observarea mersului reacţiei, folosirea pentru căptuşire a sticlei incolore, sistemul de agitare şi dispozitive mai bune pentru încărcarea reactoarelor cu materiale. Pentru scopuri deosebite se descriu cîteva tipuri speciale de reactoare (reacţii cu acid clorhidric şi ozon, hidrogenării, reactor portabil etc.).

Johnston, J. D., Chem. Eng., **73**, nr. 26, 2 dec. 1968, p. 121–126.

**Compresoare centrifugale pentru exploatare la presiuni ridicate.** Se face analiza principalelor caracteristici mecanice, constructive şi de exploatare a compresoarelor centrifugale pentru presiuni ridicate (circa 500 at) acţionate de turbine.

Chodinowsky, N. M., Chem. Eng., **73**, nr. 26, 2 dec. 1968, p. 110–116.

**Compresoare centrifugale în producţia de uree.** Sînt făcute consideraţii generale de ordin tehnic şi economic privind adoptarea compresoarelor centrifugale acţionate de turbine la instalaţiile de uree, relaţia dintre capacitatea instalaţiei, presiunea gazului şi tipul de compresor (cu piston sau centrifugal), limita de capacitate şi presiune la care apare economică utilizarea compresoarelor centrifugale, caracteristicile tipurilor de compresoare centrifugale de joasă şi înaltă presiune.

*** Nitrogen, nr. 57, ian./febr. 1969, p. 39–41.

**Gaz inert şi gaz de reacţie în industria chimică.** Gazul inert şi gazul de reacţie (amestecuri 85% azot, 12–14% bioxid de carbon cu urme de oxid de carbon, hidrogen oxigen şi apă; azot şi amestecuri azot-hidrogen; hidrogenul) cunosc o utilizare crescîndă în industria chimică pentru protecţia împotriva exploziilor şi oxidărilor. Se arată condiţiile de utilizare ale gazului inert la operaţii de mărunţire şi uscare, (cărbuni, zahăr, sulf, coloranţi, materiale plastice etc.), transport pneumatic, prelucrarea şi transportul produselor de reacţie (industria materialelor plastice, a lacurilor, a uleiurilor etc.), încărcarea şi descărcarea materialelor sensibile, depozitarea, ca gaz de spălare pentru evitarea formării amestecurilor explozive, la reglarea valorii termice, ca protecţie anticorozivă. Dintre gazele de reacţie, este discutată folosirea hidrogenului. Se descriu instalaţiile de obţinere ale gazului inert şi de reacţie, îndepărtarea apei, oxigenului, hidrogenului şi oxidului de carbon din amestecuri $N_2/CO_2$, purificarea azotului obţinut cu ajutorul hidrocarburilor, obţinerea azotului şi a amestecurilor $N_2/H_2$ fără urme de hidrocarburi. Se discută economicitatea folosirii gazelor în industrie.

Borrmann, H., Chem. Ingr. Tech, **40**. nr., 24, dec. 1968, p. 1 192 – 1 202.

**Conducerea unei coloane de superfracţionare cu ajutorul unui calculator numeric.** Se descrie conducerea instalaţiei de superfracţionare cu ajutorul unui calculator numeric, prezentîndu-se problemele legate de transpunerea mărimilor fizice în programul de comandă, repercusiunile conducerii automate asupra tehnologiei şi rezultatele obţinute într-o instalaţie-pilot care pot fi transpuse pe scară industrială.

Duchatel, R., Sempe, B., Bornard, G., Melennec, J. L. şi Perret, R., Chim. Ind. (Paris), **101**, nr. 1, ian. 1969, p. 43–55.

**Scurta descriere a calculelor pentru absorber.** Se prezintă o metodă simplă pentru dimensionarea absorberelor cu talere care oferă suficientă precizie şi operativitate, în cazul cînd nu există posibilitatea de a folosi calculatoare electronice. Se includ în calcule şi bilanţul termic fără să se folosească însă grafice sau diagrame empirice. În încheiere se prezintă o aplicaţie la calculul unui absorber simplu.

Owens, W. R. şi Maddox, R. N., Ind. Eng. Chem., **60**, (Intern. Edition), nr. 12, dec. 1968, p. 14–18.

**Matematica aplicată.** Se face o prezentare a principalelor publicaţii din perioada iulie 1967 – iulie 1968, privind matematica aplicată în ingineria chimică. Capitolele analizate sînt: modelele în ingineria chimică, analiza timpului de rezidenţă, sistemele periodice, estimarea parametrilor, soluţiile analitice ale ecuaţiei, optimizarea, programarea dinamică, algebra lineară, ecuaţii diferenţiale parţiale etc.

Lapidus, L. Ind. Eng. Chem. (Intern. Edition), **60**, nr. 12, dec. 1968, p. 42–52.

## COROZIUNE

**Inhibarea coroziunii oţelului în medii acide cu alchilxantogenaţi de amoniu.** Alchilxantogenaţii de amoniu conţin catene alchilice ($C_6$–$C_{16}$) şi grupe amoniu substituite prin grupe alchilice ($C_1$–$C_{20}$) sau prin inele formate din şase constituenţi, din care unul este azot. Cercetîndu-se acţiunea inhibitoare a acestor compuşi asupra unor acizi anorganici (sulfuric, clorhidric, amidosulfonic) şi organici (formic, acetic, lactic, citric) s-a stabilit că inhibitorii folosiţi reduc pierderile în greutate datorite coroziunii, precum şi absorbţia hidrogenului de masa metalului în timpul procesului de decapare a oţelului. Efectul de inhibare a coroziunii se explică nu numai prin prezenţa în structura inhibitorilor a atomilor de N şi S, ci şi a catenelor alchilice care formează o peliculă hidrofobă de protecţie pe suprafaţa metalului.

Němcova, J., Šourek, V., Honzák, J., Paleček, J. şi Marhoul, A. Werkstoffe Korrosion, **19**, nr. 12, dec. 1968, p. 1 043–1 049.

## CHIMIE ANORGANICĂ

**Hidroxid de aluminiu sub formă de aerosol.** Hidroxidul de aluminiu în formă de gel s-a preparat dintr-o soluţie de sulfat de aluminiu (100 g/l) prin precipitare rapidă cu o soluţie 25% $NH_3$, la temperatura de 18°C. Gelul obţinut, bine spălat şi scurs, s-a introdus într-un tub din cuarţ şi s-a menţinut timp de o oră în mediu de aer lichid, după care s-a readus la temperatura ambiantă. În urma tratamentului termic aplicat s-a obţinut un hidroxid de aluminiu de tip hidrargilit, care se volatilizează sub formă de aerosol în prezenţa vaporilor de apă.

Krause, A., şi Skupinowa, W., Z. Anorg. Allgen. Chem., **363**, nr. 3–4, dec. 1968, p. 199–202.

**Sistemul magneziu – cloruri de magneziu.** S-a cercetat solubilitatea magneziului în halogenurile topite de magneziu, precum şi reacţiile dintre Mg şi $Mg_3N_2$, respectiv şi $MgX_2$ (X = Cl, Br, I). Din cercetarea mecanismului reacţiei de dizolvare a rezultat posibilitatea formării în topituri a ionului $Mg_2^{2+}$. Din reacţia dintre hidrura de magneziu şi halogenurile de magneziu iau naştere în topituri hidrohalogenurile cristaline MgHCl, MgHBr şi MgHI.

În prezenţa nitrurii de magneziu se formează nitrohalogenurile de magneziu $Mg_2NCl$, $Mg_2NBr$ şi $Mg_2NI$, care prin hidroliză dau hidroxihalogenurile hidratate corespunzătoare.

Emons, H. H., Grothe, W. şi Seyfarth, H. H., Z. Anorg. Allgen. Chem., **363**, nr. 3–4, p. 191–198.

## INDUSTRIA ANORGANICĂ. ÎNGRĂŞĂMINTE

**Recuperarea platinei la arderea amoniacului pe catalizator plasă platină-rodiu.** Se descrie un nou procedeu pentru recuperarea platinei plecate ca atomi în fază gazoasă la oxidarea amoniacului pe plasă platină-rodiu. Imediat sub plasă Pt-Rh se instalează plase confecţionate din Pt-Au, prinse în aceleaşi flanşe. Procedeul este în special util la instalaţiile funcţionînd sub presiune, la care procedeele uzuale de recuperare a platinei nu dau rezultate. Recuperarea atinge – pentru o singură plasă Pt-Au – 20% la instalaţii de presiune înaltă, 45% la instalaţii de presiune medie şi 60% la cele de presiune normală. Prin instalarea a mai multor reţele, se pot mări aceste recuperări.

Holzmann, H., Chem. Ingr. Tech. **40**, nr. 24, dec. 1968, p. 1 229–1 273.

**Procedeul de tratare a cenuşilor de pirită prin clorurare volatilizantă.** Se face o prezentare succintă a procedeului DKH modificat pentru prăjirea clorurantă a cenuşilor de pirită inclusiv comparaţia tehnico-economică a procedeului clorurării volatilizante cu prăjirea clorurantă clasică, pe baza datelor obţinute într-o instalaţie-pilot.

*** Sulphur, nr. 79, noiemb./dec. 1968, p. 31–34.

**Acid sulfuric şi ciment din ghips deşeu.** Se prezintă schema tehnologică a procedeului OKC–C.C.C. pentru fabricarea concomitentă a acidului sulfuric şi cimentului din fosfoghipsul obţinut ca deşeu la fabricarea acidului fosforic pe cale umedă. Sînt descrise principalele caracteristici ale materiei prime şi indicatorii de calitate a cimentului. Indicii tehnico-economici sînt redaţi pentru o instalaţie cu o capacitate de 477 600 t/zi.

*** Sulphur, nr. 79, noiemb./dec. 1968, p. 38–40.

**Procedeul C–H,W. pentru recuperarea sulfului. (Rafinarea minereurilor sărace de sulf prin extracţie cu solvenţi).** Tema tratată o constituie rezultatele obţinute la experimentarea într-o staţie-pilot cu o capacitate de circa 10 t/zi, a procedeului de recuperare a sulfului prin extracţia cu solvent (hidrocarburi saturate şi nesaturate clorurate) a unui minereu sărac de sulf (20% S). Se obţine sulf cu o puritate de 99,6% cu un randament de peste 90%.

*** Sulphur, nr. 79, noiemb./dec. 1968, p. 41–42.

**Îmbunătăţiri în instalaţiile de obţinere a sulfului din hidrogen sulfurat.** În Franţa se produc anual (firma S.N.P.A.) 1,7 mil. t sulf prin procedeul bazat pe desulfurare, care constă, în esenţă, în separarea metanului şi a hidrocarburilor grele de hidrogen sulfurat şi bioxid de carbon. Conversia aşa numitelor „gaze acide" rezultate (cu un conţinut de 58—54% $H_2S$, 38% $CO_2$ şi urme de $CH_4$) se realizează prin procedeul Claus (oxidarea gazelor acide pînă la $SO_2$, urmată de reacţia dintre $H_2S$ şi $SO_2$, cu formare de S elementar). Folosind o metodă originală de automatizare a producţiei, bazată pe îmbinarea metodei dinamice prin comutare cu metoda dinamică prin detectări sincrone, s-a reuşit o menţinere constantă a producţiei în limitele parametrilor optimi de funcţionare.

Carmassi, M. şi Helein,, J, Chim. Ind. (Paris), Génie Chimique, **100**, nr. 11, dec. 1968, p. 1 733—1 740.

**Procedeul Grillo Werke de desulfurare a gazelor.** S-a cercetat într-o instalaţie-pilot cu o capacitate de 25 000 $m^3$ N/h un nou procedeu de desulfurare a gazelor-deşeu industriale care conţin $SO_2$, $SO_3$ şi $H_2S$. Desulfurarea se bazează pe absorbţia compuşilor sulfului din gaze efectuată cu ajutorul unei mase absorbante aflate în suspensie apoasă. În încercări s-au utilizat drept absorbant manganaţii de magneziu cu formulele $Mg_6MnO_8$ şi $Mg_3MnO_5$, care se hidratează în prezenţa apei şi prezintă, în forma hidratată, o reactivitate ridicată faţă de compuşii sulfului din gaze. Se dau schemele instalaţiilor în care s-a realizat un grad de desulfurare de 80—95%. Masa de absorbţie încărcată cu sulf se regenerează prin prăjire cu un reducător, punînd în libertate sulful, care se poate valorifica.

Lowicki, N., Erzmetall, **21**, nr. 12, dec. 1968, p. 567—571.

**Procedeul de SNPA pentru tratarea gazelor reziduale cu concentraţii scăzute de $SO_2$.** Se descrie procedeul societăţii SNPA pentru valorificarea gazelor cu conţinut scăzut de $SO_2$ (1,5%) la fabricarea acidului sulfuric de 94%. Este o aplicaţie a aşa numitei „catalize umede", evitîndu-se formarea „ceţii acide". Se pot extinde rezultatele la valorificarea tuturor surselor conţinînd $SO_2$ şi $H_2S$ în cantităţi reduse (instalaţii metalurgice, centrale termoelectrice etc.).

Guyot, G., Chim. Ind. (Paris), **101**, nr. 1, ian. 1969, p. 31—34.

**Noi tendinţe în tehnica fabricării acidului azotic.** Se descrie un procedeu care permite obţinerea directă a unui acid azotic concentrat (65—70%) prin introducerea a două îmbunătăţiri: reducerea dimensiunilor coloanei de absorbţie prin folosirea unui nou tip de condensator şi fabricarea acidului concentrat la presiunea de 4 at.

Bergqvist, S. şi Egenvall, G., Nitrogen, nr. 57, ian.-febr. 1969. p. 35—38.

**Reducerea selectivă a oxizilor de azot cu amoniac.** Cercetările efectuate asupra reducerii catalitice a oxizilor de azot cu amoniac au arătat că procedeul permite îndepărtarea totală a oxizilor de azot din gazele deşeu din producţia acidului azotic. Catalizatorul care duce la obţinerea celor mai bune rezultate este oxidul de aluminiu platinat, cu un conţinut de circa 1% Pt. Reducerea unui amestec echimolecular de $NO_2$ şi NO are loc cu un randament de conversie de peste 90%, la temperaturi cuprinse între 240 şi 250°C. Reducerea NO în prezenţa $O_2$ începe la temperatura de 170°C. În cazul reducerii amestecului de oxizi de azot, pentru realizarea unui grad înalt de conversie, este necesar un exces de 50% $NH_3$ faţă de cantitatea stoichiometrică. În cazul prezenţei în gaze numai a suboxidului de azot, este suficient un exces de 30% $NH_3$. Se dă schema instalaţiei experimentale.

Markvart, M. şi Pour, V., Chem. Průmysl, **19(44)** nr. 1, ian. 1969, p. 8—12.

## METALE NEFEROASE ŞI RARE

**Un nou aparat de cementare şi clasificare granulometrică pentru purificarea de impurităţi a soluţiilor de zinc.** A fost experimentat un nou tip de aparat de cementare cu clasificare granulometrică concomitentă pentru purificarea soluţiilor de zinc de impurităţile de cupru şi cadmiu. Aparatul se caracterizează prin regim continuu de funcţionare. Fracţia fină de cement este antrenată de curentul de apă, iar cea grobă se recirculă în spaţiul de reacţie. Dimensiunile granulelor se pot regla prin viteza curentului ascensional, ceea ce asigură un grad înalt de utilizare al agentului de cementare. În noul aparat se poate introduce o cantitate de agent de cementare de 700—800 ori mai mare decît în vechile tipuri de aparate de cementare staţionare, reacţia avînd loc de 100—150 ori mai repede. Buretele de cupru-cadmiu obţinut conţine 10—12% Cd, faţă de 3—6% obţinute în vechile aparate. Se dau schemele cementatoarelor.

Dzliev, I. I., Izv. Visşih Ucebnih Zav., Ţvetn. Metallurghia, **11**, nr. 6, 1968, p. 21—29.

**Studiul clorurării zgurelor de titan-magneziu.** S-a cercetat clorurarea zgurelor cu titan şi magneziu (30,2% $TiO_2$ şi 25,6% MgO) obţinute prin topirea reducătoare a unor titatomagnetite. Clorurarea s-a efectuat la temperaturi de 800—900°C, în prezenţă de cărbune. Titanul şi magneziul s-au clorurat cu randamente ridicate (titanul în proporţie de 99,6% ca $TiCl_4$ şi magneziul de 92—94% ca $MgCl_2$). S-au stabilit următorii parametrii optimi ai procesului: temperatura de 800—900°C; durata 120—180 min; debitul clorului 310 ml/min; dimensiunile granulelor 5—10 mm; cantitatea de carbon în şarjă 30% greutate.

Ivaşenţev, I. I., şi Burdalova, S. V., Izv. Visşih Ucebnih. Zav. Ţvetn. Metallurghia, **11**, nr. 6, 1968, p. 61—65.

## SUBSTANŢE PURE, SEMICONDUCTOARE

**Obţinerea monocristalelor oxinitrurii de tantal şi structura acestora.** Prin hidroliza cloronitrurii de tantal, $Ta_2N_3Cl$, se obţine oxinitrura de tantal microcristalină, de culoare roşie-portocalie. Oxinitrura de tantal pulverulent a fost recristalizată în vid ($1 \cdot 10^{-5}$ mm Hg), în fiole sudate din cuarţ, la temperaturi de 900—1 000°C, într-un cuptor cu gradient termic. Drept agent purtător s-a folosit $NH_4Cl$. Ca rezultat al reacţiei s-a obţinut un nou compus monocristalin. TAON, în monocristale prismatice cu lungimea de 2—4 mm, albe, uşor translucide. TaON cristalizează în sistemul hexagonal, avînd parametrii reţelei: a = 7,31 Å şi c = 4,04 Å.

Buslaev, I. A., Safronov, G. M., Pahomov, V. I., Gluşcova, M. A., Repco, V. P., Erşova, M. M., Jucov, A. N. şi Jdanova, T. A., Neorgan. Materiali, **5**, nr. 1, ian. 1969, p. 45—48.

## INDUSTRIA ORGANICĂ. COLORANŢI. MEDICAMENTE

**Anhidrida ftalică.** Se analizează sub aspect tehnic şi economic principalele procedee pentru fabricarea anhidridei ftalice, bazate în principal pe oxidarea catalitică a naftalinei şi ortoxilenului. Pentru aceste două materii prime sînt prezentate diferite alternative atît la secţia de reacţie (reactor cu pat fix şi reactor cu pat fluidizat), cît şi la distilare-purificare (procedeu discontinuu şi continuu). Se prezintă pe larg principalii indici economici (investiţii, costuri de producţie şi forţe de muncă).

Duckworth, A. R., Chem. Process Eng., **50**, nr. 1, ian. 1969, p. 69—81.

**Separarea acidului benzoic din produsele de oxidare ale toluenului.** Se elaborează o schemă de separare a acidului benzoic din produsele de oxidare ale toluenului (conţinînd benzaldehidă, alcool benzilic, acetat şi benzoat de benzil, hidrocarburi din clasa bifenilului, răşini, catalizator) şi de purificare avansată. Pe baza datelor de echilibru ale sistemelor intervenind în proces, se apreciază pentru separare o coloană de 5—9 talere teoretice, cu reflux 0,2—10, la o temperatură maximă de 180°C, în vederea evitării rezinificării. Pentru a împiedica cristalizările, ca agent de răcire se foloseşte ulei termostatat. Oxidatul este distilat, separîndu-se o fracţiune toluenică (presiune atmosferică, 110°C în capul coloanei, 180°C în blază, temperatura uleiului 20°C), o fracţiune intermediară volatilă (presiunea 30 mm Hg, temperatura în capul coloanei 156°C şi a uleiului 122°C), urmată de fracţiunea de acid benzoic. La 20 mm Hg şi 186°C în capul coloanei se culege benzoatul de benzil. Randamentul separării este de 95—96%, cu puritatea acidului benzoic 99,5%. Recircularea fracţiunilor intermediare ridică randamentul la 98%.

Pavlova, P. S., Olevski, V. M. şi Popov, D. M., Him. Promîsl., nr. 1, ian. 1969, p. 2—5.

**Raport privind progresele ingineriei farmaceutice.** Pe baza a 27 referinţe bibliografice se face o trecere în revistă a unor operaţii mai principale care intervin în procedeele tehnologice din industria medicamentelor, probleme generale de proiectare (process design) şi de alimentare cu apă. Dintre temele dezvoltate se discută sistemele particulă/fluid şi uscarea.

Fowler, H. W., Manufacturing Chemist and aerosol news, **40**, nr. 1, ian. 1969, p. 33–35).

## PETROCHIMIE

**Separarea acizilor carboxilici inferiori din fracţiuni de benzină de distilare primară oxidate.** Pentru stabilirea schemei de separare a acizilor inferiori conţinuţi în produsul de oxidare al benzinei de distilare primară (10,2% acid formic, 42,3% acid acetic, 8,5% acid propionic etc.), se prezintă azeotropii, echilibrele de fază vapori-lichid şi diagramele: ternară apă-acid acetic-acid formic şi cuaternară apă-acid formic-acid acetic-acid propionic. Se precizează următoarele condiţii de lucru ale sistemului de coloane: separarea amestecului apă-acid formic-acid acetic, 105,1–106°C în capul coloanei, 186–195°C în blază, 760 mm Hg, reflux 2,7; anhidrizarea 98–100°C în capul coloanei, 110°C în blază, 760 mm Hg, reflux 5,4; separarea acidului formic 60°C în capul coloanei, 76–77°C în blază, 200 mm Hg, reflux 9,5; separarea acidului acetic 106°C în capul coloanei, 119°C în blază, 760 mm Hg, reflux 7,5; separarea acidului propionic 80–85°C în capul coloanei, 135–137°C în blază, 100 mm Hg, reflux 3,2. Se obţine acid formic de 94–94,7%, acid acetic de 99,99% şi acid propionic de 86%.

Kuşner, T. M., Taţievskaia, Gr. I., Serafimov, L. A. şi Livov, S. V., Him. Promîşl. nr. 1, ian. 1969, p. 20–23.

**Extracţia butadienei cu NMP.** Se descrie procedeul BASF şi ultimile sale îmbunătăţiri ca urmare a punerii în funcţiune a unei instalaţii industriale cu o capacitate de 70 000 t/an, în martie 1968. În afara datelor privind solventul, N-metilpirolidonă (selectivitate, presiunea de vapori, stabilitate, îndepărtarea acetilenelor) se expun trei alternative de scheme tehnologice: cu trei compresoare în regim apropiat de presiunea normală, fără compresoare şi cu răcire avansată la cel de al doilea scruber, cu un singur compresor şi cu folosirea apei de răcire în condiţii normale.

Pentru fiecare variantă se prezintă investiţiile şi consumul de utilităţi. Consumul de solvent este de 0,2 kg/t butadienă.

Klein, H şi Weitz H. M., Hydrocarbon Process., **47**, nr. 11, noiemb. 1968, p. 135–138.

**Fabricarea cloroprenului din butadienă.** Se descrie procedeul B.P. pentru fabricarea 2-clor-1,3-butadienei, monomer necesar fabricării cauciucului cloropren. Ca materie primă se utilizează butadiena sau 1- şi 2-butenele. Fazele mai principale ale tehnologiei sînt: clorurarea în fază gazoasă a butadienei la circa 300°C cu obţinerea izomerilor 1,4-diclorbutenei (2)-(*cis* şi *trans*) şi 3,4-diclorbutenei-(1), izomerizarea catalitică (Cu) a 1,4-diclorbutenelor-(2) în 3,4-diclorbutenă-(1), dehidroclorurarea 3,4-diclorbutenei-(1). Alternativ se prezintă şi calea care foloseşte ca materie primă fracţia $C_4$ (butene (1) şi (2)). În încheiere se dau indicii de calitate ai produsului, condiţiile de depozitare, principalii producători pe plan mondial şi schemele tehnologice.

Bellringer, F. J. şi Hollis, C. E., Hydrocarbon Process., **47**, nr. 11, noiemb. 1968, p. 127–130.

**Procedeu îmbunătăţit pentru extracţia cu furfurol.** Se prezintă principalele îmbunătăţiri ale procedeului Phillips pentru recuperarea fracţiei $C_4$ de provenienţă petrochimică şi în special a butadienei obţinută în instalaţiile de dehidrogenare şi piroliză de mare capacitate. Pe baza schemei tehnologice se expun caracteristicile solventului, selectivitatea, solubilitatea, eficacitatea talerului coloanei, consumul de solvent, probleme de coroziune şi combaterea ei şi îndepărtarea acetilenei din butadiena recuperată.

Indicatorii tehnico-economici sînt prezentaţi pentru o instalaţie cu o capacitate de 45 000 t/an, în două variante.

Peeters, W. D. şi Rogers, R. S., Hydrocarbon Process., **47**, nr. 11, noiemb. 1968, p. 131–134.

**Progrese înregistrate în tehnica oxidării sistemelor cu constituienţi multipli.** Se expun principalele procedee noi petrochimice bazate pe oxidarea unui sistem de trei componenţi pentru fabricarea clorurii de vinil, acetatului de vinil şi acrilonitrilului, materiile prime fiind etilena, acetilena şi propena. Se discută în mod critic, sub aspect tehnic şi economic, rezultatele obţinute în fază pilot şi industrială.

Sherwood, P. W., Chim. Ind. (Paris), **101**, nr. 1, ian. 1969, p. 19–24.

**Problemele energetice şi a bazei de materie primă pentru petrochimie cu referire în special la situaţia din Europa occidentală.** Se prezintă o analiză asupra situaţiei materiilor prime pentru industria petrochimică în strînsă legătură cu optimizarea producţiei de carburanţi şi a consumului de energie. Dintre tendinţele mai principale care sînt analizate, se iau în considerare prelucrarea în rafinării a fracţiunilor grele în vederea obţinerii unor fracţiuni mai uşoare ca materii prime petrochimice, înlocuirea parţială a fracţiunilor uşoare pentru intermediari petrochimici şi gaz de sinteză, cu gaz metan, construcţia unor complexe de prelucrare a ţiţeiului care să includă „rafinării petrochimice" de mare capacitate şi obţinerea alchenelor, acetilenei şi hidrogenului direct din ţiţei. Diversele alternative sînt examinate prin prisma conservării actualelor rezerve de ţiţei şi gaz metan, creşterea cotei de hidrocarburi afectate dezvoltării industriei petrochimice de bază şi îmbunătăţirea balanţei energetice.

Broich, F., Allgem. Prakt. Chem., **20**, nr. 1, ian. 1969, p. 2–10.

## AGENŢI ACTIVI DE SUPRAFAŢĂ

**Acţiunea produselor tensioactive asupra modificării feţelor şi creşterii cristalelor.** Se prezintă un studiu de laborator privind influenţa pe care o exercită o serie de produse tensioactive: octilfenol, poliacrilamidă şi tetrapropilenbenzensulfonat, asupra cristalizării unor săruri $BaSO_4$, $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$, $(NH_4)_2SO_4$ şi $CaCO_3$.

Hambersin, J., Ind. Chim. Belge, **34**, nr. 1, ian. 1969, p. 7–14.

**Raport asupra progreselor recente în industria detergenţilor şi agenţilor activi de suprafaţă.** Se prezintă pe scurt unele produse noi, ca de exemplu: săpunuri pe bază de detergenţi sintetici (syndet) în compoziţia cărora intră sulfaţi de alchil, sulfaţii de alchilgliceril-eteri şi carbetoxialchili sulfonaţi, în totalitate biodegradabili, care pe unele pieţe au înlocuit săpunul. De asemenea se prezintă unele aspecte noi ale tehnologiei fabricării săpunurilor dezinfectante, situaţia industriei de detergenţi sintetici în U.R.S.S., agenţi optici de albire şi emulsii.

Raphael, L. Manufacturing Chemist and aerosol news, **40**, nr. 1, ian. 1969, p. 36–37.

**Produse şi specialităţi.** Sînt prezentate produsele noi apărute în Anglia în domeniul produselor chimice auxiliare pentru gospodărie cu referire în special la cerurile de lustruit, produse pentru scoaterea petelor şi curăţat. Dintre acestea se tratează produsele pentru lustruit pardoseaua, mobila, automobilele, creme de pantofi, agenţii de curăţirea mîinilor lucrătorilor din ateliere, ferestrelor, sobelor de bucătărie şi covoarelor, detergenţi pentru spălarea farfuriilor, agenţi de odorizare a aerului, insecticide şi produse pentru scoaterea petelor. Pentru fiecare din ele se dau reţete, modul de prezentare şi avantajele.

Harris, F. R., Manufacturing Chemist and aerosol news, **40**, nr. 1, ian. 1969, p. 25–30.

## CHIMIE ANALITICĂ

**Determinarea fotocolorimetrică a vanadiului cu ajutorul 4-(2-piridil-azo)-resorcinei în prezenţa apei oxigenate.** Prin reacţia vanadiului cu 4-(2-piridil-azo)-resorcina (PAR), la *p*H 0,5–2,5, în prezenţa apei oxigenate, se formează un complex ternar stabil, la un raport al componenţilor de 1:1:1; la *p*H 7–9,5 are loc formarea unui complex binar V:PAR la un raport de 1:1. Complecşii coloraţi ai vanadiului cu PAR au fost utilizaţi pentru punerea la punct a unei metode fotocolorimetrice de determinare a vanadiului din diferite materiale (minereuri, aliaje, oţeluri). Metoda se caracterizează prin precizie şi rapiditate, durata unei determinări fiind de 20–25 minute.

Bagdasarov, K. N., Ahmedova, H. A. şi Tataev, O. A., Zavodsk. Lab., **35**, nr. 1, ian. 1969, p. 12–16.

**Utilizarea heteropoliacizilor molibdenici în formă redusă pentru determinarea volumetrică a fosforului şi siliciului.** A fost pusă la punct o metodă volumetrică de titrare a siliciului şi fosforului, bazată pe dozarea molibdenului din compoziţia acizilor silicomolibdenic, respectiv fosfomolibdenic în stare redusă. S-au stabilit condiţiile de formare ale acestor heteropoliacizi. Reducerea pînă la formarea ionului $Mo^{5+}$ s-a făcut cu o soluţie de 10% sulfit de sodiu, iar titrarea cu o soluţie de 0,05 *n* permanganat de potasiu. Metoda propusă este avantajoasă prin faptul că permite determinarea unor cantităţi mari de siliciu şi fosfor, fără a necesita separarea lor prealabilă sub formă de precipitate.

Kuteinicov, A. F., Kirevina, T. P. şi Stepanova, A. N., Zavodsk. Lab., **35**, nr. 1, ian. 1965, p. 7–10.

## APE REZIDUALE

**Aspectele calitative ale alimentării cu apă, cu referire specială la procedeele de tratare convenţionale şi de desalinare.** Într-o conferinţă prezentată la simpozionul de tratare a apelor reziduale organizat de universitatea din Birmingham la 3 aprilie 1968 a fost efectuată analiza diferitelor tehnologii de tratare sub aspectul calităţii apei. Se discută pe scurt metodele convenţionale de alimentare cu apă accentuîndu-se în mod deosebit tendinţele în perspectivă şi necesitatea adoptării procedeului de desalinare acolo unde este cazul. Fiecare din tehnologii este prezentată strîns legat de eficienţa sa economică, indicîndu-se limitele de calitate care face ca unul sau altul din procedee să poată fi adoptat, în funcţie de costuri. Se demonstrează interdependenţa strînsă dintre alimentarea cu apă, tratarea apelor reziduale şi controlul poluării apelor. Dintre diferitele procedee de desalinare, un spaţiu important este acordat osmozei inverse, tehnologie nouă cu mari posibilităţi de dezvoltare în viitor pentru tratarea apelor reziduale de calităţi diferite (impurităţi dizolvate sau în suspensie de concentraţii diferite, impurităţi biologice şi eventual chiar virusuri).

Burley, M. J., Miller, D. G. şj West, J. T., Chem. Eng., **46**, nr. 224, dec. 1968, p. 408–415.

**Demineralizarea soluţiilor apoase prin osmoza inversă.** Se descriu aspectele teoretice şi practice ale lucrărilor de cercetare pentru separarea apei dintr-o soluţie conţinînd săruri de nichel prin osmoză inversă. Se prezintă prepararea membranelor pe bază de acetat de celuloză şi proprietăţile lor de separare şi curgere. Randamentele de separare realizate sînt cuprinse între 95 şi 99%. Se stabileşte că membranele preparate printr-un procedeu în două trepte au o permeabilitate mai mare la apă decît cele realizate prin trei trepte şi cu tratament termic.

Carter, J. W. Psaras, G. şi Holyland, G. Trans. Inst. Chem. Eng. **46**, nr. 10, dec. 1968, p. 265–269.

**Scăderea costului desalinării prin osmoza inversă.** Se analizează, din punct de vedere economic diferitele alternative pe care le oferă osmoza inversă în desalinarea apei de mare. Se examinează căile de reducere a costului operaţiei prin reducerea preţului energiei electrice, recuperarea energiei saramurei prin trecerea sa printr-o turbină şi folosirea gravitaţiei prin amplasarea modulului de purificare sub nivelul mării. Comparaţia indicatorilor economici se face pentru instalaţii cu o capacitate de circa 4 000, 40 000, 400 000 şi 4 mil. $m^3$/zi apă purificată.

Miller, E. F., Chem. Eng. **75**, nr. 25, 18 noiemb. 1968, p. 153–158.

**Tratarea apelor reziduale. Consideraţii generale şi realizări actuale.** Se prezintă procedeele de tratare a apelor reziduale pe cale chimică, sedimentare şi oxidare biochimică controlată. Dintre realizările recente sînt descrise tehnicile care folosesc filtre percolatoare cu umplutura de material plastic şi o nouă variantă a purificării cu ajutorul noroiului activat.

Jackson, S., Chem. Eng., **46**, nr. 224, dec. 1968, p. 420–423.

**Neutralizarea-operaţia cheie a apelor reziduale acide.** Se expune în rezumat procedeul Interlake de tratare a apelor acide rezultate la decaparea tablei cu acid clorhidric. După neutralizarea cu var, oxidul feric şi acidul clorhidric rezidual se recuperează pe baza următoarelor reacţii:

$$3Fe(OH)_2 + 1/2O_2 \rightarrow Fe_3O_4 + 3H_2O$$

$$CaCl_2 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + 2HCl$$

Oxidul feric poate fi livrat în siderurgie, iar acidul clorhidric se returnează în circuit. Eficienţa economică este dictată de preţul acidului clorhidric recuperat.

Krikan, F. G., Chem. Eng., **75**, nr. 25, 18 noiemb. 1968, p. 124–126

## ECONOMIE

**Estimarea costului utilajului de înaltă presiune.** Se dau o serie de grafice care permit calcularea costului utilajelor (schimbătoare de căldură, vase tehnologice, pompe şi compresoare) pentru presiuni pînă la circa 350 at.

Guthrie, K. M., Chem. Eng., **73**, nr. 26, 2 dec. 1968, p. 144–148.

**Alegerea mediului transportor de căldură prin compararea costurilor.** Se descrie o metodă de calcul pentru stabilirea mediului de transfer de căldură pe baza eficienţei economice.

Kasper, S., Chem. Eng., **73**, nr. 26, 2 dec. 1968, p. 117–120.

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR

REVISTA DE CHIMIE, organ al Ministerului Industriei Chimice şi al Consiliului Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor din Republica Socialistă România (C.N.I.T.). Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere. Redacţia: Bucureşti, Bd. N. Bălcescu nr. 16, Sectorul I, telefon 16.78.78. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere, telefon 14.72.10/176, Bd. N. Bălcescu nr. 16, cont 640–301–13, Banca Naţională a Republicii Socialiste România Filiala Sector I, Bucureşti. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Preţul unui exemplar: lei 8. Taxele poştale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 10/50/1968.

Tiparul executat la Întreprinderea poligrafică « ARTA GRAFICĂ », Calea Şerban Vodă nr. 133–135, Bucureşti

Index 43405

# NEFERAL

## UZINA CHIMICO-METALURGICĂ NEFERAL

Șoseaua Biruinței, 100, București

*Produce și livrează:*

**Aliaje de cupru**

Cupru fosforos
Bronz cu staniu în blocuri

**Alamă laminabilă**

Alamă turnată în blocuri

**Plumb și aliaje de plumb**

Plumb tehnic
Aliaj antifricțiune pe bază de staniu și plumb
Aliaje tipografice
Aliaje de plumb pentru învelit cabluri telefonice
Aliaje de plumb pentru acumulatori

**Aliaje de zinc**

Aliaje de zinc turnate în blocuri
Aliaje de zinc granulos

**Aliaje de aluminiu**

Aliaje de aluminiu-cupru-siliciu pentru turnarea în cochile
Aliaje de aluminiu
Aliaje de aluminiu-cupru-granule

**Aliaje de lipit și sudură**

Aliaje staniu-zinc (AS11) pentru metalizarea aluminiului
Aliaj de lipit în formă de sîrmă și de tub cu miez decapant
Aliaje de lipit pe bază de staniu-plumb cu adaos de argint
Aliaje de lipit AS1 pe bază de cadmiu și zinc
Aliaje staniu-zinc cu adaos de bismut și cadmiu
Aliaje de lipit AS41, pe bază de argint, zinc, cadmiu și cupru
Aliaje de lipit Sn—Pb și Sn—Pb—Sb în blocuri și vergele
Pastă de lipit pe bază de cositor PASTOLIP 61
La cerere, uzina NEFERAL execută orice tip de aliaj neferos

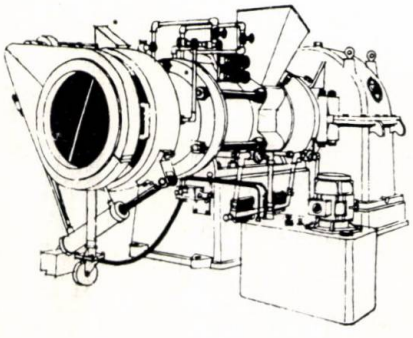
**Pigmenți și săruri anorganice**

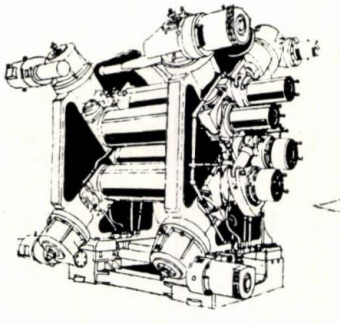
Oxid de zinc tehnic
Bioxid de staniu cl. I-a
Trioxid de Antimon
Carbonat de bariu
Litopen

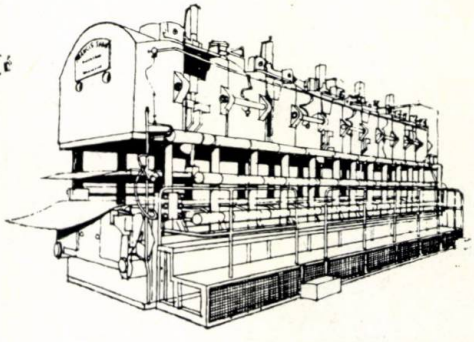
# SHAW

## Mobilizați forța Shaw în serviciul dvs.

**Indelungata noastră experiență în domeniul proiectării și fabricării utilajului folosit de industria cauciucului și maselor plastice ne permite să întreprindem construcția de uzine întregi, inclusiv instalarea și darea lor în exploatare.**
**Aceste ample servicii "Francis Shaw" sînt oferite în orice parte a lumii**

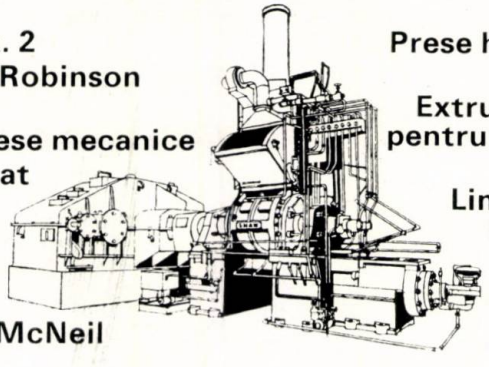






GAMA DE MAȘINI "SHAW" STANDARDIZATE—CUPRINDE:

Malaxorul Shaw Mk. 2
Mori și Calandre Shaw-Robinson
Prese pentru conducte și pentru piese mecanice
Mașina automată de ambalat în saci Bag-O-Matic Shaw McNeil
Roto-vulcanizatoarea Shaw-Boston
Roto-mulatoarea Shaw-McNeil



Prese hidraulice și cu bandă Francis Shaw
Extrudere Francis Shaw pentru cauciuc cu regim greu de lucru
Linii complete de producție Francis Shaw

DEPARTAMENTUL NOSTRU SPECIAL DE PROIECTARE este la dispoziția clienților pentru coordonarea proiectelor integrate cuprinzînd mașini ale grupului de firma Francis Shaw cu echipamentul aferent de manipularea materialelor. Tehnologie avansată folosind comenzi electronice și garanții de randament pot fi oferite pentru produse specifice.

**PUBLICOM**

**Francis Shaw**

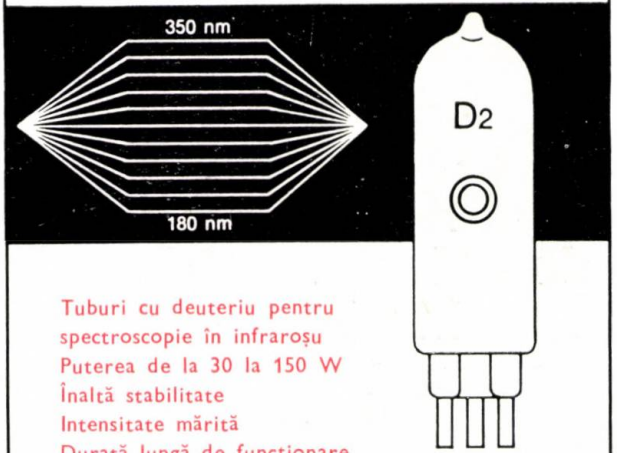
*Ingineri ai Industriei cauciucului și materialelor plastice*

Orice cereri de informații se vor adresa la:
FRANCIS SHAW and COMPANY LIMITED
Group Sales Office: Manchester, Anglia.
Telegrame: Calender Manchester. Telefon: 061-223 1313
Birouri la Londra, Birmingham și în Canada.
Agenți și deținători de licențe de fabricare în toate părțile lumii.

P.9020

ORIGINAL HANAU
Für Industrie und Labor

# DEUTERIUM LAMPEN




Tuburi cu deuteriu pentru
spectroscopie în infraroșu
Puterea de la 30 la 150 W
Înaltă stabilitate
Intensitate mărită
Durată lungă de funcționare

REPUBLICA FEDERALĂ A GERMANIEI 6450 HANAU

ORIGINAL HANAU
QUARZLAMPEN GMBH

*De asemenea mai livrăm:*

- *lămpi de imersie*
- *lămpi Raman*
- *lămpi cu catozi concavi*

LA
CERERE
VĂ PUNEM LA DISPOZIȚIE
UN
PROSPECT
DETALIAT

În vederea construirii
uzinelor Dv. de azot
alegeți procedeele

**GRANDE PAROISSE**

pentru:
prepararea gazelor de sinteză,
sinteza amoniacului,
fabricarea acidului azotic.

Experiența firmei GRANDE PAROISSE ca reexploatant și realizator îi permite să vă ofere metode încercate. Ea este garanția Dv.

SOCIETE CHIMIQUE DE LA GRANDE PAROISSE
azote et produits chimiques
8, rue Cognacq-Jai, Paris 7e-FRANCE-Tél. 468-44-30-Télégr. Granparg-Paris 007-Télex : 27.716 AIRLIQ

PUB GP. 34-67

# **NOU!** Analiză termometrică rapidă cu „DIRECTHERMOM“ tip OD-201

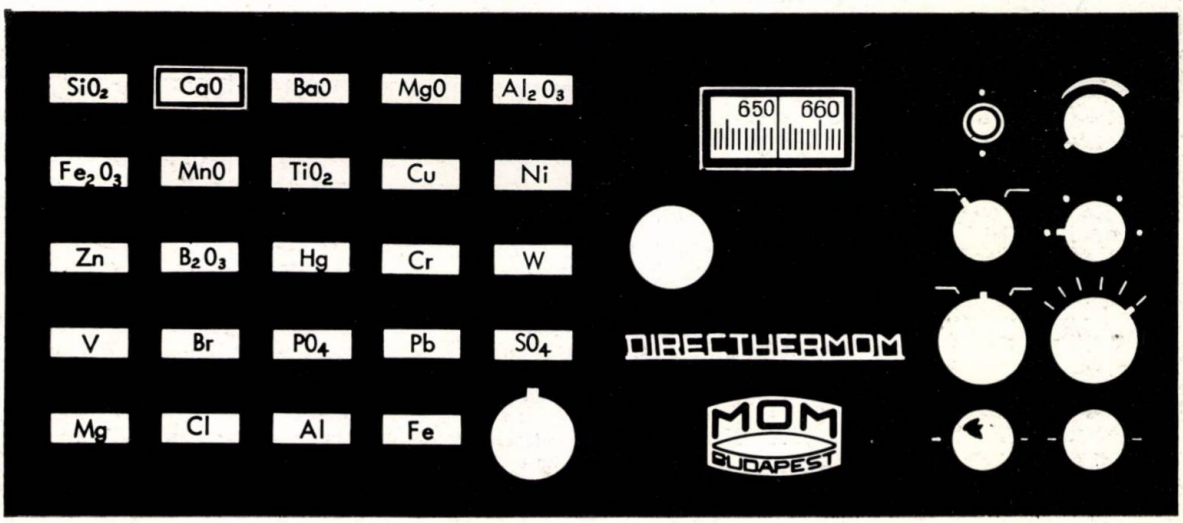
Primul aparat pentru analize termometrice produs pe scară industrială, care indică compoziția probelor direct în procente sau în alți indici de concentrare, practici, ca, de exemplu, în g/l.

DOMENII DE APLICAȚII

Analize de cimentări, zgură, aliaje de fier, metale, băi galvanice, leşie de aluminat şi minereuri, materiale refractare, caolină, argilă, îngrăşăminte etc.

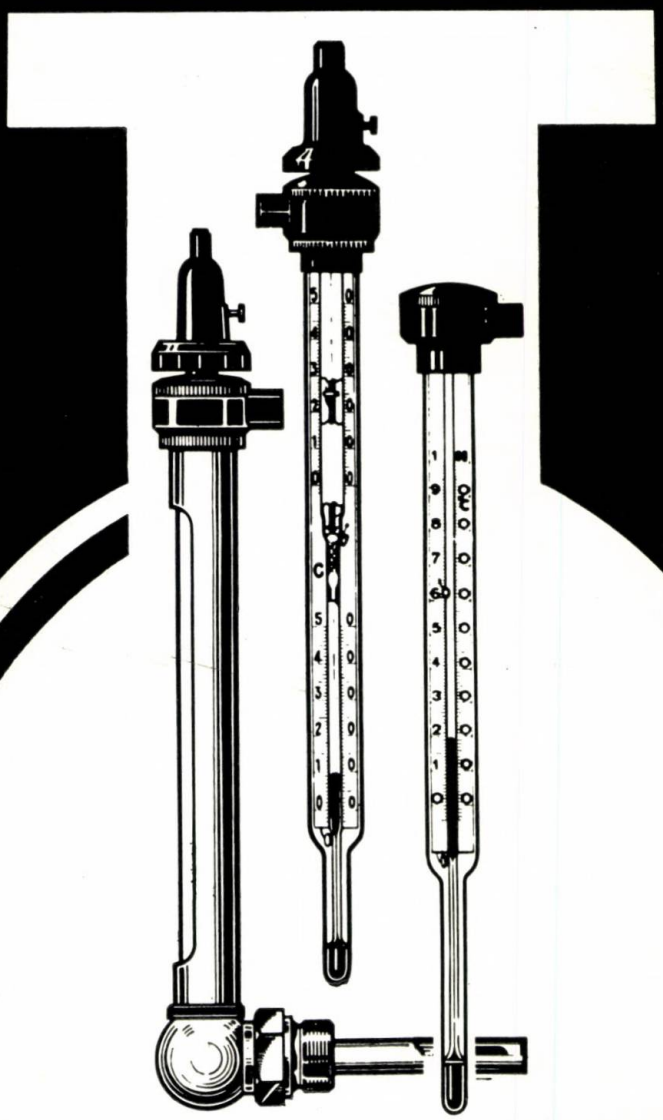
Aparatul poate fi etalonat pentru analiza a 24 diferite compoziții, iar acestea pot fi alese, după necesitate, din următoarele componente:

| | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $SiO_2$ | CaO | BaO | MgO | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | FeO | MnO | $B_2O_3$ | $TiO_2$ | $Cr_2O_3$ | Cu | Ca | Ni |
| Zn | Cd | Ag | Hg | Pb | Sn | As | Sb | Fe | Mn | Cr | W | V | Mo |
| Ti | Th | Zr | B | Mg | Al | Ba | Sr | $S^{--}$ | $SO_4^{--}$ | $Cl^-$ | $J^-$ | $Br^-$ | $PO_4^{---}$ |




MOM BUDAPEST

Dintr-o soluție pot fi determinate fără separație 4—5 componente, într-un interval de concentrație de la 0,1—100%.
Un exemplu pentru determinarea conținutului de oxid de calciu în ciment: citirea scalei 653 = 65,3%
Produs şi exportat de către UNGARISCHE OPTISCHE WERKE
Adresa: Budapest 114, Postfach 52 Ungaria
Adresa telegrafică: MOMER — Budapest



# REALIZĂRILE NOASTRE ÎN AVANTAJUL DUMNEAVOASTRĂ

În industria aparatelor de laborator, măiestria muncii manuale întrece și astăzi capacitatea oricăror dispozitive automate. Mîinile iscusite ale meșterilor noștri execută termometre tehnico-științifice de cea mai înaltă precizie.

Avantajele cele mai importante ale termometrelor noastre tehnico-științifice sînt:

— domeniu larg de măsurări
— aplicabilitate la gaze, fluide, topituri de metal, săruri.

Vă oferim un program complet de livrare a unor termometre tehnico-științifice de înaltă precizie și performanță superioară.


**GLAS-KERAMIK**

VOLKSEIGENER AUSSENHANDELSBETRIEB DER DEUTSCHEN DEMOKRATISCHEN REPUBLIK

DDR 108 BERLIN, KRONENSTRASSE 19-19a

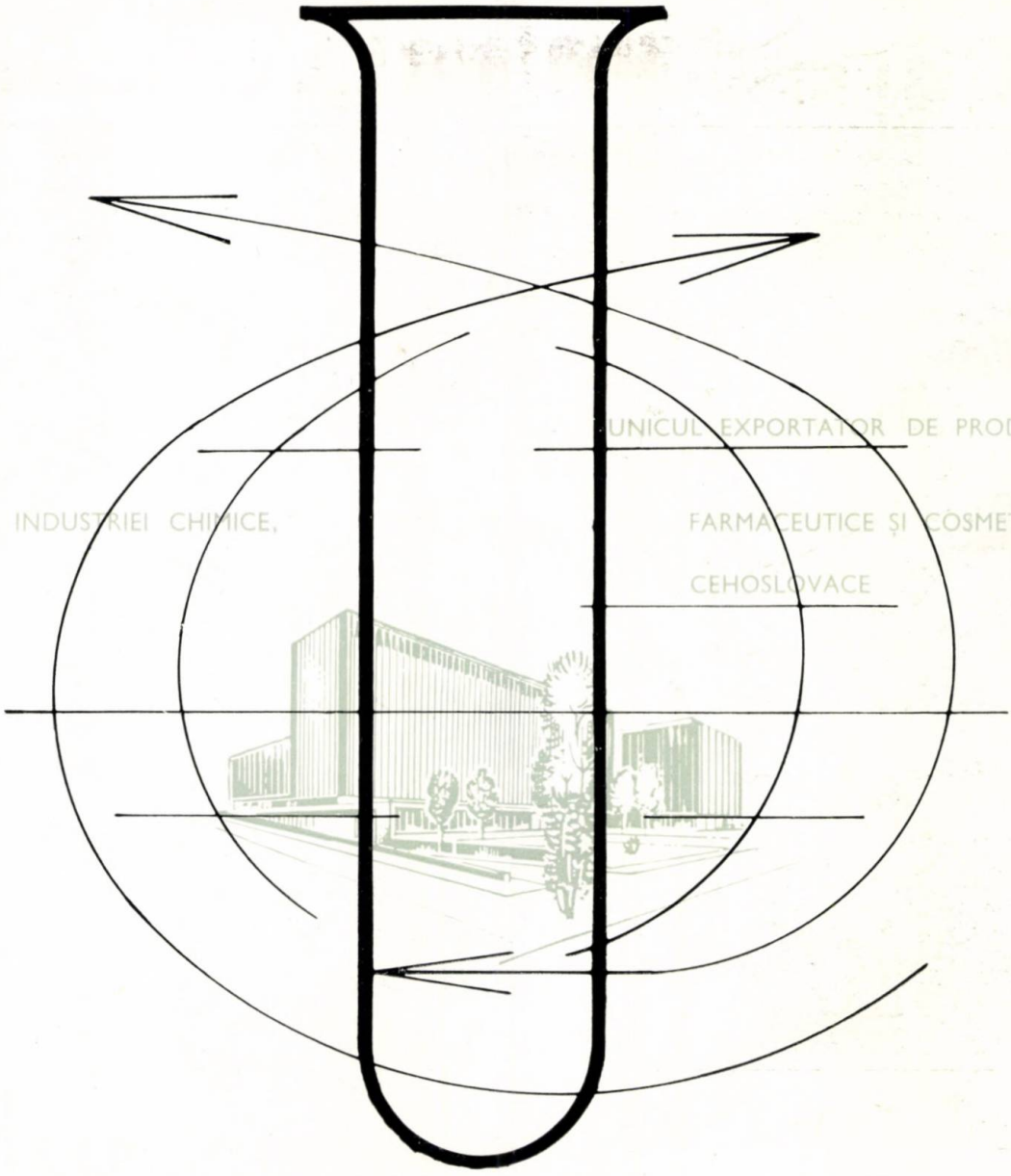
REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ


Vă rugăm să ne trimiteți material informativ detaliat.

Numele/Firma .....

Adresa .....

PUBLICOM



UNICUL EXPORTATOR DE PRODUSE

ALE INDUSTRIEI CHIMICE, FARMACEUTICE ŞI COSMETICE,

CEHOSLOVACE

Produse ale chimiei organice şi anorganice — produse intermediare organice — răşini sintetice şi materiale plastice — coloranţi organici — auxiliari textili — auxiliari pentru cauciuc — lacuri şi vopsele — baiţuri — vopseluri şi coloranţi pentru industria ceramică — vopseluri luminiscente — explozivi industriali — compuşi marcaţi — antidăunători — produse chimice pure.
Produse speciale farmaceutice şi materii prime — preparate imuno-biologice — plante medicinale — produse — ape minerale gazoase.
Articole cosmetice

**CHEMAPOL**

CHEMAPOL. Aktiengessellschaft für Aussenhandel Kodaňská 46 Praha 10
CHEMAPOL BRATISLAVA. Drieňova 24 Bratislava Techechoslowakei

*Vom fi prezenţi la expoziţia cehoslovacă în pavilionul B — Bucureşti — Complexul Central Expoziţional*

27 *aprilie* — 11 *mai* 1969

*Vizita dumneavoastră ne va bucura.*

# Uscare prin pulverizare

# COLORANTI

NIRO ATOMIZER

Niro Atomizer Ldt . Copenhaga . Gladsaxevej 305 . DK-2860 Soeborg . Danemarca . Telef.: (01) 691011 . Telegr.: Atomniro . Telex: 5603

GERMED

**Produsele farmaceutice veterinare sînt controlate de stat experimentate clinic și se bucură de încredere pretutindeni**

Prepararea medicamentelor de o calitate excepțională cu o mare eficacitate, constituie un aport de seamă în slujba asigurării securității sănătății oamenilor și îngrijirii medico – veterinare a animalelor.

*Epxortator*

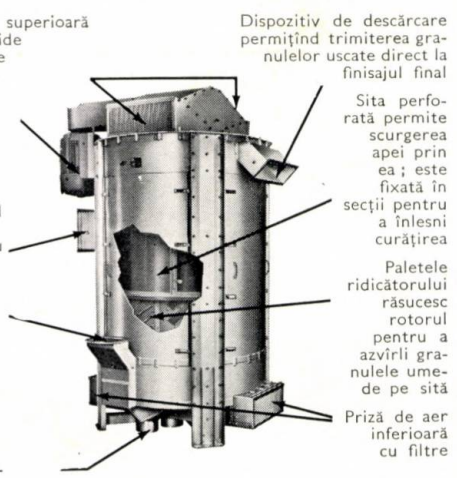
DEUTSCHE PHARMAZIE EXPORT- UND MPORTGESELLSCHAFT MBH

Mitglied im Warenzeidhenverband pharmazentischer und chemischer Erzengnisse e.V.

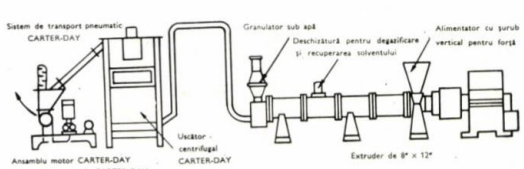
D.D.R. 1199 Berlin Glienicker Weg 125/127

# USCĂTORUL SPIN—AWAY DESHIDRATEAZĂ REZIDUURILE DE RĂȘINI MAI REPEDE ȘI LA PREȚURI MAI MICI

Dezhidratează reziduurile ușor, în flux continuu și fără a necesita căldură auxiliară. Acest model revoluționar este atît de simplu, încît investițiile inițiale, precum și cheltuielile de întreținere sînt foarte mult reduse. Se pot procura trei modele cu capacități de uscare de 4 000, 8 000 sau 12 000 lb de (1 lb = 0,453 kg) granule pe oră.




**Flux tipic pentru prelucrarea polipropilenei, polietilenei de înaltă și joasă densitate și a altor polimeri**




*Informații complete la cerere. Scrieți-ne imediat pe adresa:*

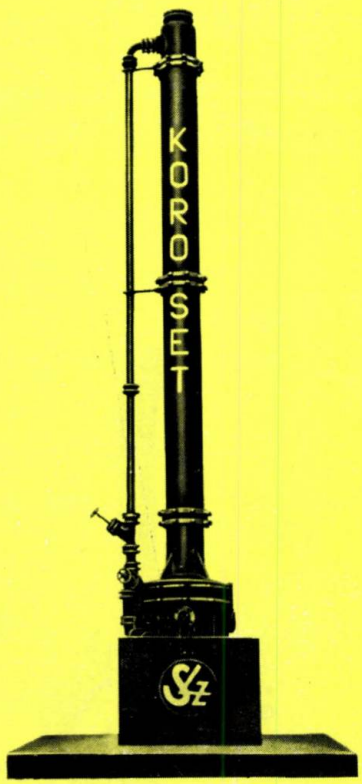
**HART-CARTER INTERNATIONAL INC.**

Cable Address: CAMACO

655-19th Ave, N.E., Minneapolis, Minn. 55 418 U.S.A.

HART·CARTER®

# COLOANA DE ABSORBȚIE DIN „KOROZET"




„KOROZET" este un material plastic inoxidabil care convine construcției de aparate, de recipienți și de țevi pentru sectorul chimic. Este rezistent la acțiunea permanentă a acizilor și a substanțelor chimice fără efecte de oxidare pînă la temperatura de 130°C. Se fabrică prin formarea și întărirea la cald a materialului inițial obținut prin malaxarea rășinii fenolice cu azbest sau cu un alt element anorganic.

Are o sferă vastă de aplicații în industria chimică datorită gradului mic de dilatare termică și a duratei mari de servici a aparatelor confecționate din „KOROZET".

*FABRICAREA: Slovenské lučobné závody Hnúšta — Likier*

Exportul: TECHNOEXPORT S. A. pentru Comerțul Exterior

Václavské nám. 56, P r a g a 1. Cehoslovacia

*Vizitați expoziția noastră de la Tîrgul care se va ține la București — Herăstrău, între 20 aprilie și 14 mai 1969.*

Technoexport

## REVISTA DE CHIMIE

CHEMISTRY REVIEW

Monthly review

CIRCULATION
4,000
TECHNICAL DATA
Surface of page: 290 × 210 mm
Printed surface of page: 245 × 170 mm
2 columns 80 mm wide

The articles and information in the review refer to problems of production, fundamental theoretical and experimental research, chemical technology, design, higher grade turning to account of raw materials, new technologies, modern chemical equipment, automation, etc. It is designed for all specialists in the chemical industry, engineers and technicians in the research and design sectors. Issued in Romanian with a detailed contents in English, French, German and Russian.

## CELULOZA ȘI HIRTIE

PULP AND PAPER

Monthly review

CIRCULATION
2,500
TECHNICAL DATA
Surface of page: 295 × 210 mm
Printed surface of page: 235 × 170 mm
2 columns 80 mm wide

A specialist publication carrying studies, articles and information on the pulpwood and paper industry, the raw and auxiliary materials concerned, fibrous semifabs and derivatives of pulpwood, paper, cardboard, fabrication and residual waters, check and quality of production, machines and equipment, fabrication technologies, energetics, corrosion, economy, labour protection, etc. Issued in Romanian with summaries of articles in English, French, German, Russian.

## MATERIALE PLASTICE

PLASTICS REVIEW

Issued every two months

CIRCULATION
3,000
TECHNICAL DATA
Surface of page: 330 × 240 mm
Printed surface of page: 290 × 200 mm
2 columns 95 mm wide

It deals with the technology of polymer synthesis, analysis methods of plastics, processing methods and procedures, installations, equipment, tools, mechanization, automation, applications of plastics and synthetic fibres in different domains, economic and statistical aspects, labour protection, corrosion, information, documentation from at home and abroad. Issued in Romanian with contents and summary of articles in English, French, German and Russian.

## PETROL ȘI GAZE

OIL AND GAS

Monthly review

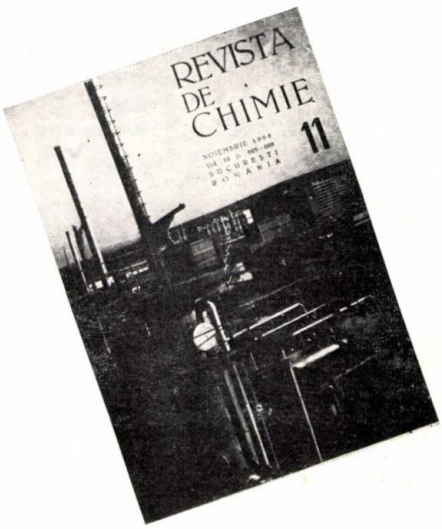
CIRCULATION
3,000
TECHNICAL DATA
Surface of page: 295 × 210 mm
Printed surface of page: 245 × 170 mm
2 columns 80 mm wide

A high level technical and scientific publication. It carries studies, articles and information on geology-geophysics, physics and mechanics of deposits, drilling, exploitation of oilfields, gas deposits and of oil-wells, extraction equipment and vehicles for crude and gases, labour protection, prevention of accidents, technical and economic problems, inventions, innovations. Addressed to specialists in industry and research institutes. Issued in Romanian, with contents and summaries of articles in English, French, German and Russian.

OUR AGENT FOR PUBLICITY IN THIS REVIEW

# PUBLICOM

22, N. Bălcescu Blvd. Telex: 374 ● Telephone: 13.98.83 Bucharest—Romania




# REVISTA DE CHIMIE

## ABSTRACT OF THE LIST OF ADVERTISERS 1968

| | |
|---|---|
| AIR LIQUIDE | France |
| DEUTSCHE PHARMAZIE | German Democratic Republic |
| HART CARTER INTERNATIONAL | SUA |
| D I A CHEMIE | German Democratic Republic |
| CHEMAPOL | Czechoslovakia |
| ORIGINAL HANAU QUARZLAMPEN | Federal Republic of Germany |
| STANDARD MESSO DUISBURG | Federal Republic of Germany |
| HOECHST | Federal Republic of Germany |
| BRITISH TITAN PRODUCT Co. Ltd. | UK |
| CHEMIEANLAGEN EXPORT-IMPORT | German Democratic Republic |
| FRANCIS SHAW | UK |
| HITACHI JOSEN | Japan |
| H. WERNERT & Co | Federal Republic of Germany |
| GRIFFIN & GEORGE Ltd. | UK |
| ALPINE | Federal Republic of Germany |
| SCHILDKRÖT A.G. | Federal Republic of Germany |
| D I A FEINMECHANIK OPTIK | German Democratic Republic |
| WIENER SCHWACHSTROMWERKE | Austria |
| Gebr. BÖHLER | Austria |
| SOVIREL | France |
| SISS | France |
| D I A GLASS KERAMIK | German Democratic Republic |
| SCHOLVEN CHEMIE | Federal Republic of Germany |
| BRASCO | Switzerland |
| Q.V.F. | UK |
| PHÖNIX ARMATUREN | Federal Republic of Germany |
| TECHNOCOMERTZ | German Democratic Republic |
| WACHER CHEMIE | Federal Republic of Germany |

### TARIFFS REVISTA DE CHIMIE

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1 black and white page | $ 220 | 2nd and 3rd covers | $ 396 |
| 1/2 black and white page | $ 132 | 4th cover..... | $ 440 |

Polychromies: price for the respective space plus $ 60 for each colour in addition to black and white

### REDUCTIONS:

| | | |
|---|---|---|
| Tariff reductions are granted for repeated ads. with the same lay-out and text viz: | for 3 ads..... | 3 p.c. |
| | for 6 ads..... | 5 p.c. |
| | for 12 ads..... | 10 p.c. |

### GENERAL CONDITIONS

Customers' blocks are accepted. Should the block be made at the customer's request the tariff rates are increased by $ 0.10/sq. cm per block.
A firm order and the printing material should reach PUBLICOM two months before the desired date of publication.

PUBLICOM — OUR AGENT FOR PUBLICITY IN THIS REVIEW

# CELULOZĂ ȘI HÎRTIE

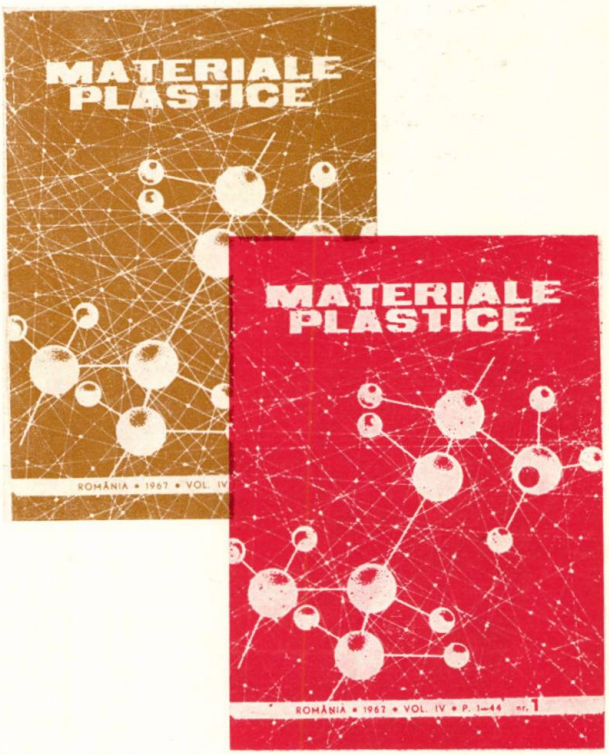
ABSTRACT OF THE LIST OF ADVERTISERS 1968

| | |
|---|---|
| NORDISKAFILT | Sweden |
| PARSONS – WHITTMORE | UK |
| SÖDERHAMNS VERSKSTÄDER | Sweden |
| SUNDS A.B | Sweden |
| A B DEFIBRATOR | Sweden |
| D I A CHEMIE | German Democratic Republic |
| WERTSILA ÖY | Finnland |
| B.A.S.F. | Federal Republic of Germany |

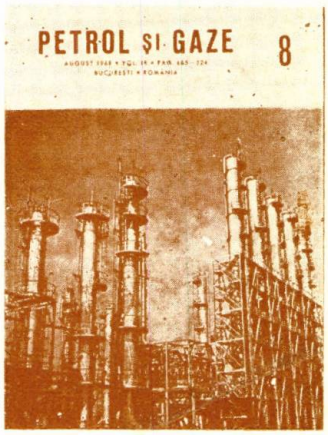
# MATERIALE PLASTICE

ABSTRACT OF THE LIST OF ADVERTISERS 1968

| | |
|---|---|
| HOECHST | Federal Republic of Germany |
| HENSCHEL | Federal Republic of Germany |
| BRUCKNER TRECKERRBAU | Federal Republic of Germany |
| RESART – MAINZ | Federal Republic of Germany |
| D I A CHEMIE | German Democratic Republic |
| INDUSTRIE WERKE | Federal Republic of Germany |
| TECHNOEXPORT PRAGA | Czechoslovakia |




OUR AGENT FOR PUBLICITY IN THIS REVIEW — PUBLICOM




# PETROL ȘI GAZE

ABSTRACT OF THE LIST OF ADVERTISERS 1968

| | |
|---|---|
| I.C.I. | U.K. |
| SIEMENS — ERLANGEN | Federal Republic of Germany |
| SERCK — AUDCO | U.K. |
| MONSANTO | Belgium |
| MONTECATINI — EDISON | Italy |

TARIFFS CELULOZĂ ȘI HÎRTIE, MATERIALE PLASTICE AND PETROL ȘI GAZE

1 black and white page $ 220 2nd and 3rd covers $ 396
1/2 black and white page $ 132 4th cover ..... $ 440
Polychromies: price for the respective space plus $ 60 for each colour in addition to black and white

REDUCTIONS:

Tariff reductions are granted for repeated ads. with the same lay-out and text, viz:

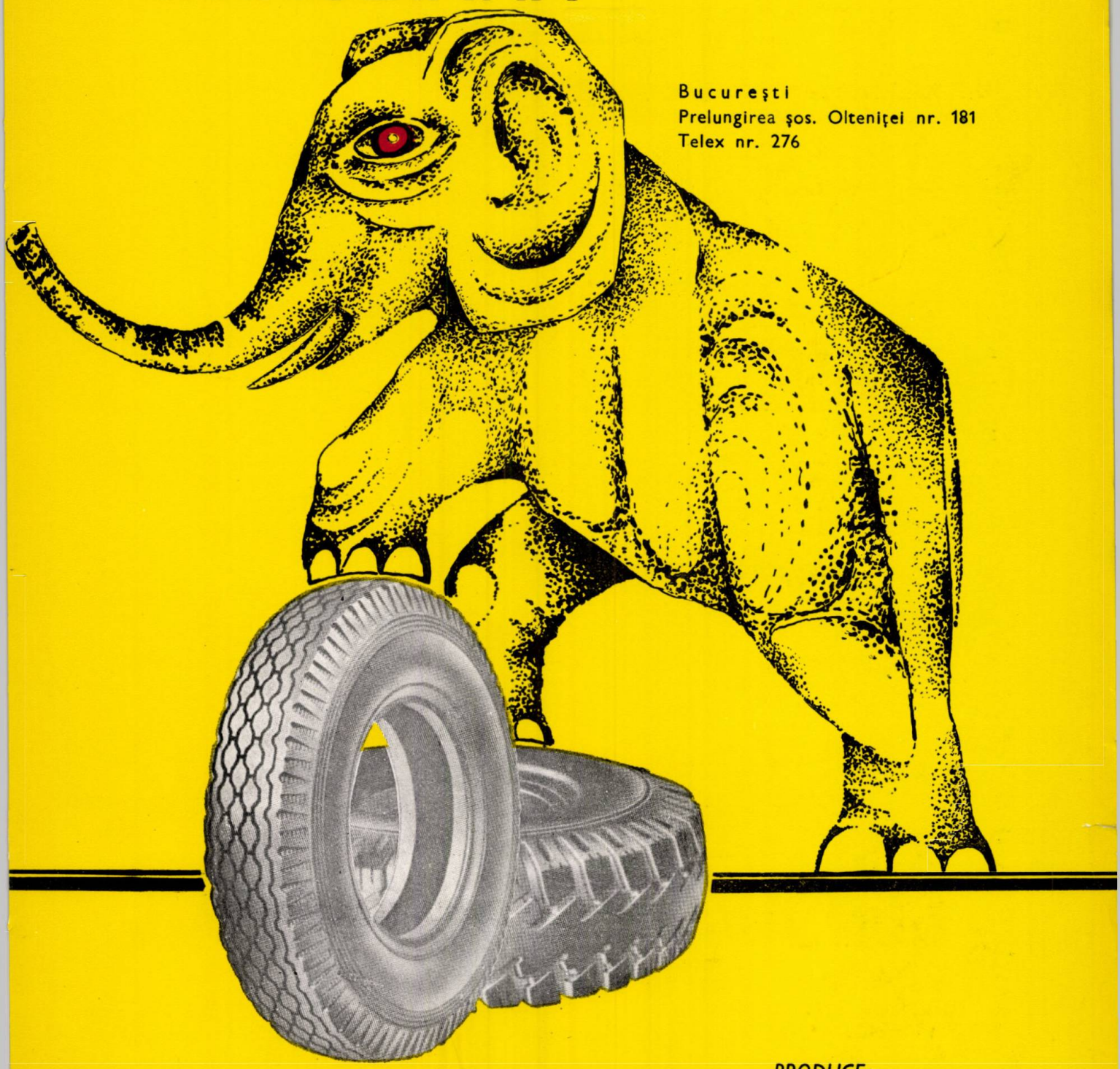
for 3 ads..... 3 p.c.
for 6 ads..... 5 p.c.
for 12 ads..... 10 p.c.

GENERAL CONDITIONS

Customers' blocks are accepted. Should the block be made at the customer's request the tariff rates are increased by $ 0.10/sq. cm per block.
A firm order and the printing material should reach PUBLICOM two months before the desired date of publication.

PUBLICOM — OUR AGENT FOR PUBLICITY IN THIS REVIEW

# UZINA DE ANVELOPE
# DANUBIANA




București
Prelungirea șos. Olteniței nr. 181
Telex nr. 276


*PRODUCE:*

## ANVELOPE ȘI CAMERE DE AER

PENTRU

*AUTOCAMIOANE—AUTOBUZE—TROLEIBUZE—TRACTOARE*

Danubiana

1969 JUL 1 2

# COMBINATUL PETROCHIMIC PITEȘTI

*vă oferă:*

ROPOL, polietilenă de joasă densitate, fabricată după licența I.C.I. în peste 50 de mărci cu indici de calitate superiori la nivelul celor mai solicitate mărci de polietilenă de pe piața mondială.

Polietilena ROPOL este ușor prelucrabilă și oferă multiple posibilități de utilizare în domenii foarte variate.

ROPOL se poate livra sub formă de polietilenă omogenizată, amestecată, compoundată și divers colorată, precum și sub formă de copolimeri.

*Pentru orice informații vă rugăm a vă adresa la:*

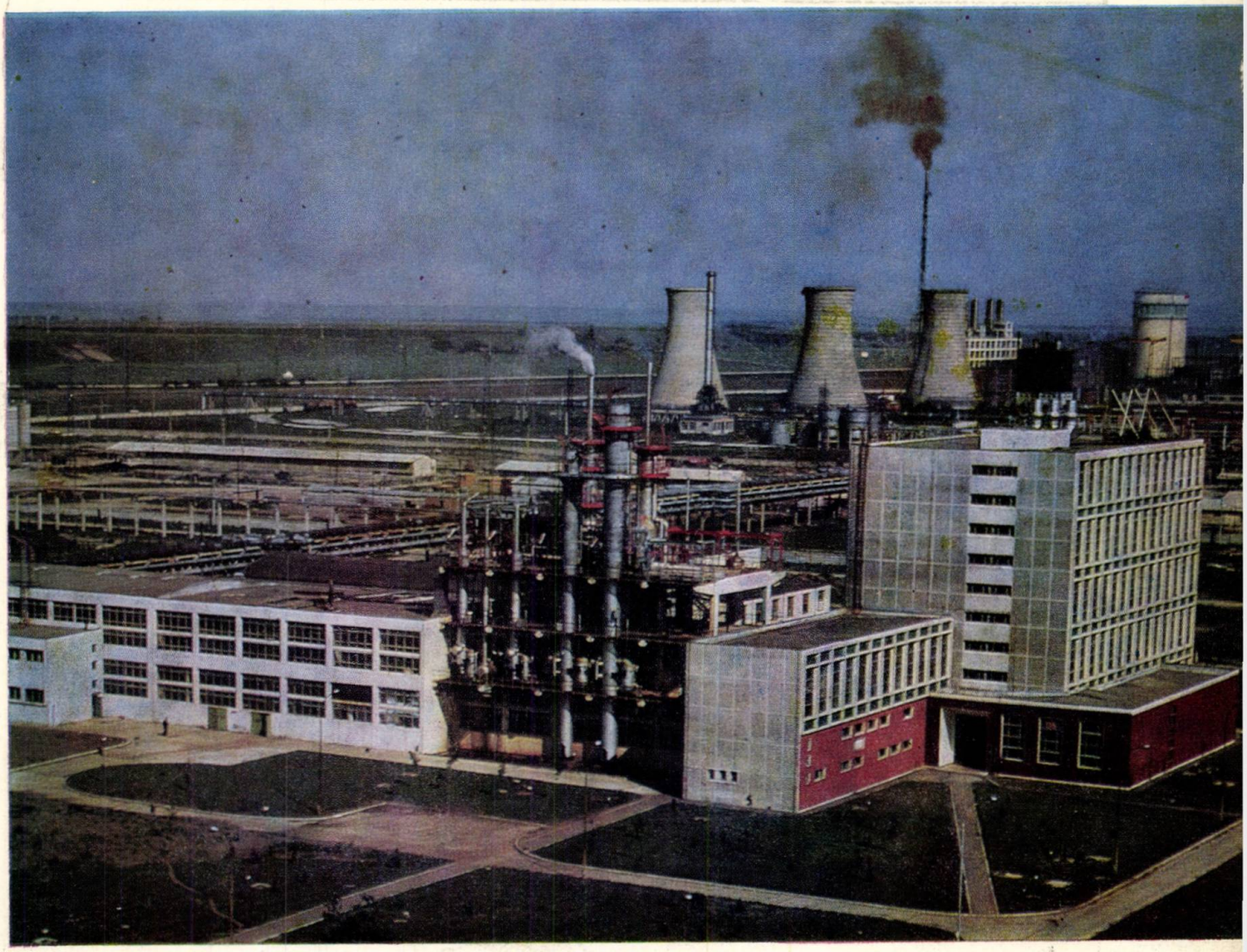
**COMBINATUL PETROCHIMIC PITEȘTI**

Șos. Giurgiului Nr. 127, Județul Argeș
Telefon: 14150 ◇ Telex: 018236

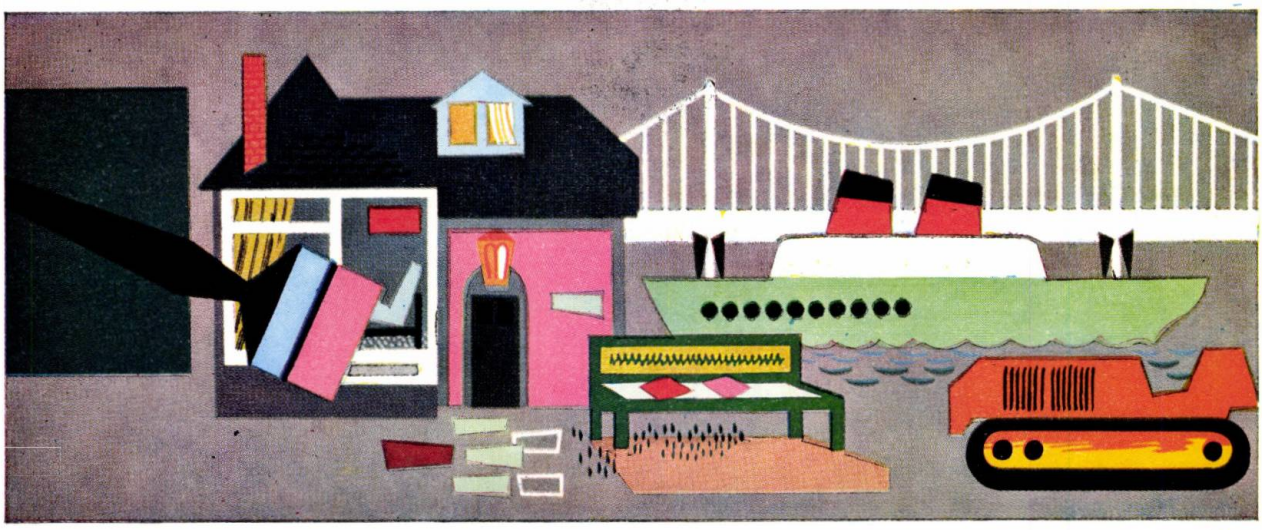
E 1HHG

# REVISTA DE CHIMIE

REFERÁLVA



IUNIE 1969
Vol. 20 p. 337—392
BUCUREȘTI
ROMÂNIA
6



# TIOXIDE

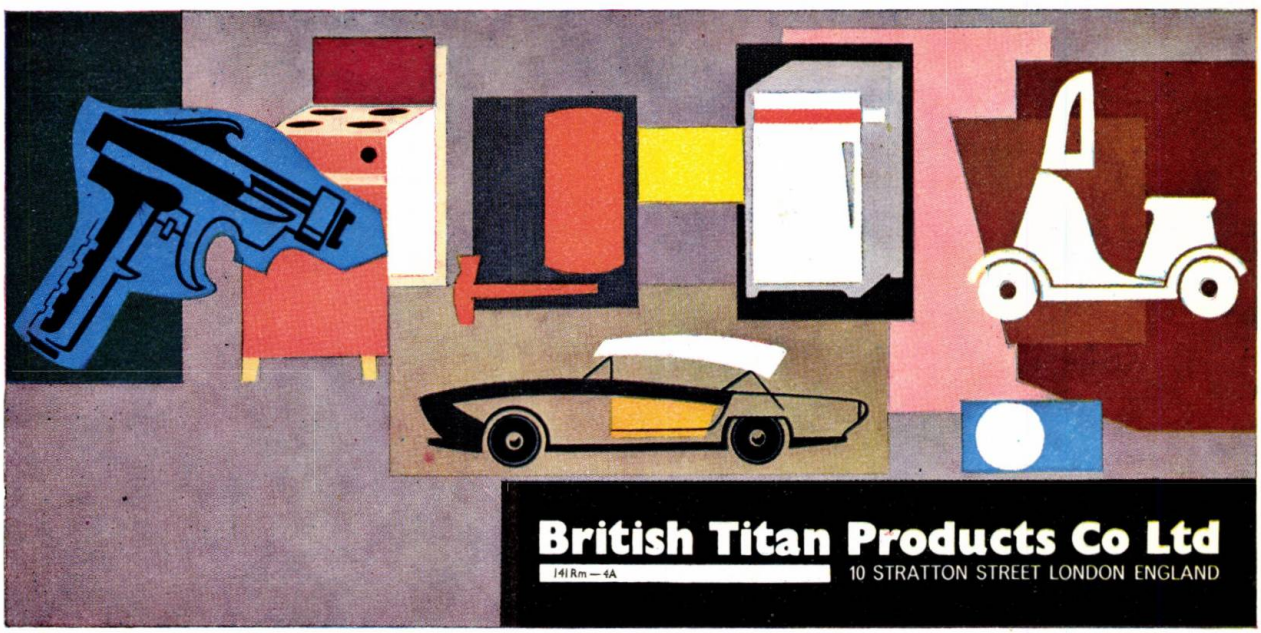
## PENTRU ALB INTENS ȘI CULORI STRĂLUCITOARE

Sorturile noi și perfecționate de pigmenți TIOXIDE au făcut posibilă realizarea unor calități superioare de vopsele precum și materiale plastice, produse papetare, cerneluri, cauciuc, pardoseli și o gamă largă de alte aplicații.

Particulele fine și uniforme de TIOXIDE conferă produselor o opacitate superioară cu un alb strălucitor, lipsă de aglomerare, permițînd în același timp reducerea timpului de măcinare, o sedimentare mai redusă, asigurînd astfel straturi de finisare excepționale.

BTP cel mai mare producător de pigmenți de titaniu din Europa vinde produsele sale din uzinele de la Billingham și Grimsby din Anglia în peste 70 de țări. Grupul posedă fabrici și în Australia, Canada și Africa de Sud.

BTP
TITANIUM
PIGMENTS



**British Titan Products Co Ltd**

141Rm—4A

10 STRATTON STREET LONDON ENGLAND

E 1446

Nr. 6
IUNIE
VOL. 20
1969

ORSZÁGOS MŰSZAKI DOKUMENTÁCIÓS 1969

# REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI
INDUSTRIEI CHIMICE
ŞI AL CONSILIULUI NAŢIONAL
AL INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

## Cuprins

I. V. NICOLESCU, M. SPINZI şi A. SPINZI 337—343 — Studiul cinetic şi conductibilitatea electrică a unor catalizatori industriali utilizaţi la sinteza amoniacului

★★★ 343—344 — Un veac de la descoperirea legii periodicităţii elementelor chimice

L. CSOMONTANY, GH. IONIŢĂ şi V. PĂRĂUŞANU 345—351 — Sinteza glicoleterilor în proces necatalitic. I

P. N. ŞTEFĂNESCU 353—355 — Noi compuşi de isatină

G. VASILIU şi A. GIOABĂ 357—359 — Chimia fenoxatelurinei. Sinteza unor 2,8—difluorfenoxatelurine

N. ANGHELESCU 361—363 — Unele aspecte ale sintezei insecticidului organo-fosforic „Etion"

I. PETEU 365—370 — Controlul interfazic şi interpretarea cifrelor de control în industria sodei

G. CRISTEA 371—373 — Contractele de licenţă şi Know—how în industria chimică

I. NIEDERKORN şi GH. CIRCO 375—380 — Obţinerea bioxidului de uraniu sinterizabil

PROTECŢIA MUNCII

I. GRIGORESCU şi I. CSIZEK 381—383 — Utilizarea analizoarelor automate tip „ionoflux" la dozarea HCN într-o fabrică de acid cianhidric

AM REŢINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ... 384—388

SCURTE COMUNICĂRI

M. TEIANU, V. IANOŞ şi M. BILŢU-COSMA: *Determinarea polarografică a o-nitrotoluenului în o-toluidină şi a α-nitronaftalinei în α-naftilamină* p. 352

N. BĂRBULESCU, C. BORNAZ şi C. GREFF: *Sinteza unor 1-alchil-4-etinil-4-piperidinoli* p. 373

CRONICĂ 356

DOCUMENTARE 389—392

RECENZII 364

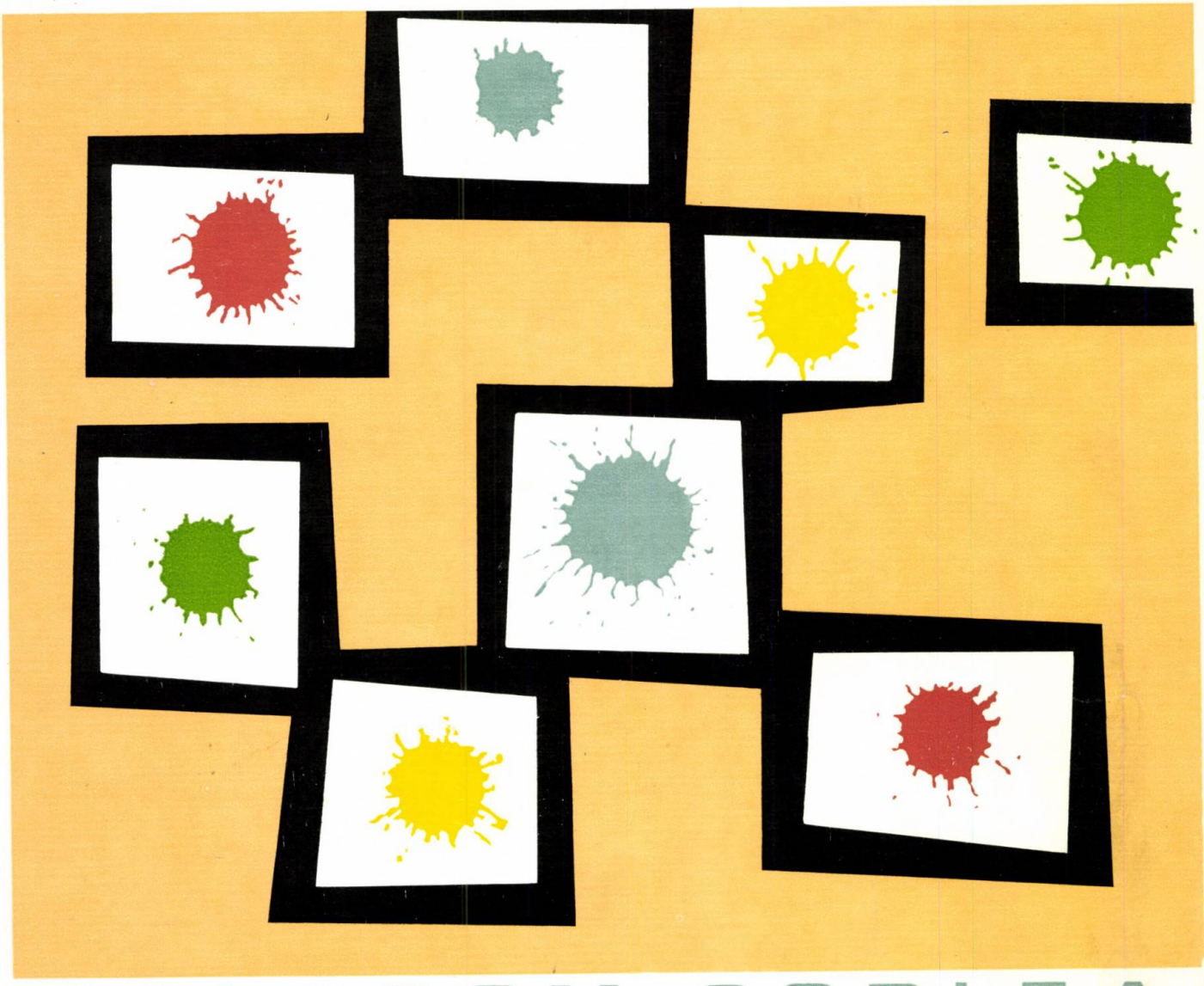
COMITETUL DE REDACŢIE AL REVISTEI DE CHIMIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. docent ing. **E. Bratu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. **A. Constantinescu**, ing. **F. Cuiban**, ing. **A. Deaconescu**, acad. prof. dr. **C. Drăgulescu**, ing. **D. Goidea**, ing. **G. Manolescu**, acad. prof. dr. docent ing. **C. D. Neniţescu**, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. docent **I. V. Nicolescu**, ing. **P. Olteanu**, ing. **B. Roşca**, prof. dr. docent ing. **G. C. Suciu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. **I. Velea**, prof. dr. docent ing. **M. Zapan**.

**Redactor**
ing. **Nelia Mihăilă**

*Fotografia de pe copertă reprezintă o vedere parţială de la Uzina de fibre sintetice—Săvineşti*

COLOROM CODLEA
COLOROM CODLEA
COLOROM CODLEA



COLORANȚI

pentru industria de textile, pielărie, hîrtie

PIGMENȚI

pentru mase plastice, lacuri și cerneluri

PRODUSE INTERMEDIARE

HÎRTIE HELIOGRAFICĂ

PRODUSE

ajutătoare pentru industria de cauciuc

COLOROM CODLEA
COLOROM CODLEA
COLOROM CODLEA

# CONTENTS


I. V. NICOLESCU, M. SPINZI, A. SPINZI

**The kinetic study and electric conductibility of some industrial catalysts used in the synthesis of ammonia ..... 337**

L. CSOMONTANY, GH. IONIȚĂ, V. PĂRĂUȘANU

**Synthesis of glycolethers by a noncatalytic process ..... 345**

P. N. ȘTEFĂNESCU

**New isatine compounds ..... 353**

G. VASILIU, A. GIOABĂ

**The chemistry of phenoxatellurin. The synthesis of 2,8-difluor-phenoxatellurin 357**

N. ANGHELESCU

**Some aspects of the synthesis of the organophosphoric ,,Etion'' insecticide 361**

I. PETEU

**The interphase control and interpretation of control figures in soda industry .. 365**

G. CRISTEA

**The licence and know-how in the chemical industry ..... 371**

I. NIEDERKORN, GH. CIRCO

**The obtention of the sinterizable uranium dioxide ..... 375**

LABOUR PROTECTION

I. GRIGORESCU, I. CSIZEK

**The utilization of the automatic ,,Ionoflux''-type analysers for the determing HCN in a hydrocyanic acid factory .... 381**

BRIEF REPORTS

M. TEIANU, V. IANOȘ, M. BILȚU-COSMA

**The polarographic determination of o-nitrotoluene in o-toluidine and of α-nitronaphtaelen in α-naphtilamine ..... 352**

N. BĂRBULESCU, C. BORNAZ, C. GREFF

**The synthesis of some 1-alkyl-4-etinyl-4-piperidinols ..... 373**



ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR DOKUMENTÁCIÓS OSZTÁLY


I. V. Nicolescu, M. Spinzi, A. Spinzi: **The kinetic study and electric conductibility of some industrial catalysts used in the synthesis of ammonia**

The first part of the paper presents a critical study of the kinetics of the ammonia synthesis process. The second part discusses the experimental results concerning the reaction kinetics and the electric conductibility of the catalyst BASF $-$ $K_3$ $-$ 10 and of a sinterised catalyst. The apparent activation energies of the reaction and of the electric conductibility are determined and the electronic mechanism of the ammonia synthesis is estimated.
The working method used allows to determine: (a) the active state of the catalyst; (b) the time required for the entrance of the catalyst in regime; (c) the preferential chemosorption of hydrogen in the reaction medium ($N_2 + 3H_2$).


Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 6, p. 337
D.C. 661.53:66.097.3:537:311


L. Csomontany, Gh. Ioniță, V. Părăușeanu: **Synthesis of glycolethers by a noncatalytic process**

The synthesis of glycolethers from ethylene-oxyde and aliphatic alcohols $C_1 - C_3$, by a noncatalytic process was studied.
The optimal conditions for the evolution of the reactions were determined and technical and economical considerations concerning the utilization of this process on industrial scale were made.


Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 6, p. 345
D.C. 547.421.4/5


P. N. Ștefănescu: **New isatine compounds.**

Twenty-one isatine compounds, intermediates for obtaining some substances from the triptamine series have been prepared by using the Sandmeyer synthesis modified by the author. The preparation method as well as the physical and chemical characteristics of the substances obtained are described.


Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 6, p. 353
D.C. 547.756.07


G. Vasiliu, A. Gioabă: **The chemistry of phenoxatellurin. The synthesis of 2,8-difluore diphenoxatellurin:**

The action of tellurium tetrachloride on 4,4'-difluor-diphenylether has been followed. The cycling reaction developed normally leading to 2,8-difluor-phenoxatellurin-10,10-dichloride. The structure of the cyclic compound has been determined by chemical way by the passage to compounds from the phenoxatin class and by I.R. spectra. Some other hallogenate derivatives of 2,8-difluor-phenoxatellurin have also been synthesized.


Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 6, p. 357
D.C. 546.24'131:547.562.4'.562.1.


N. Anghelescu: **Some aspects of the synthesis of the organophosphoric ,,ETION'' insecticide**

The synthesis of the organophosphoric product ,,ETION'' used as acaricide in agriculture has been carried out in laboratory.
The reaction takes place by the condensation of the sodium salt of the 0,0-diethyldithiophosphoric acid in organic solvent medium or in aqueous solution with methylene bromide.
The aqueous solution process with reproductible results of the laboratory data (65% yield of the DDF) has been chosen in the pilot installation.


Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 6, p. 361
D.C. 632.951


I. Peteu: **The interphase control and interpretation of control figures in soda industry**

The possibilities of controlling the manufacturing process in the soda industry and the way in which, some analytical figures have to be interpreted are discussed. Some examples concerning the interphase control in the lime section are given by way of illustration.


Rev. Chim **20**, 1969, nr. 6, p. 365
D.C. 661.321:652.562


I. Grigorescu, I. Csizek: **The utilization of automatic ,,Ionoflux''-type analysers for determining the HCN in a hydrocyanic acid factory**

The working principle of an automatic analyser for HCN is described. The influence on the indicators of the apparatus of other gaseous components present in the atmospheric air analysed and the way of eliminating this influence are discussed.
Some general indications concerning the location, maintenance and periodical checking of analyser gauging are given.
The advantages resulting from the use of these analysers to follow the noxious concentrations in the atmosphere are pointed out.


Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 6, p. 381
D.C. 661.664:543.7

# СОДЕРЖАНИЕ


И. В. НИКОЛЕСКУ, М. СПИНЗИ, и А. СПИНЗИ

**Кинетическое изучение и электропроводность катализаторов применяемых при синтезе промышленного аммиака ..... 337**

Л. ЧОМАТАНИ, Г. ИОНИЦЭ и В. ПЭРЭУШАНУ

**Синтез гликольэфиров в некаталитическом процессе ..... 345**

П. Н. ШТЕФЭНЕСКУ

**Новые соединения изатина 353**

Г. ВАСИЛИУ, А. ДЖИОБЭ

**Химия феноксателлурина. Синтез ряда 2,8 -дифторфеноксателлурина 357**

Н. АНГЕЛЕСКУ

**Ряд аспектов по синтезу фосфорно-органического инсектицида «ЕТИОН» ..... 361**

И. ПЕТЕУ

**Межфазный контроль и интерпретацияя контрольных цифр в содовой промышленности.. 365**

Г. КРИСТЯ

**Контракты лицензии и Know-how в химической промышленности 371**

Л. НИДЕРКОРН, Г. ЧИРКО

**Получении двуокиси синтеризующгося урания ..... 375**

**ОХРАНА ТРУДА**
И. ГРИГОРЕСКУ, И. ЧИСЕК

**Применение автоматических анализаторов типа «ИОНОФЛУКС» при дозировании HCN на фабрике соляной кислоты ..... 381**

**КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ**

М. ТЕЙЯНУ, В. ЯНОШ и М. БИЛЦУ-КОСМА

**Полярографическое определение о-нитротлолуола в о-толуидине и α-нитронафталена в α-нафтиламине ..... 352**

Н. БЭРБУЛЕСКУ, К. БОРНАЗ и К. ГРЕФФ

**Синтез ряда 1-алкил-4-этинил-4-пиперидинолов..... 373**


И. В. Николеску, М. Спинзи, А. Спинзи: **Кинетическое изучение и электроповодность катализаторов применяемых при синтезе промышленного аммиака**


В первой части работы приводится критическое изучение кинетики процесса по синтезу аммиака. Во второй части обсуждаются опытные результаты в отношении кинетики реакции и электропроводности катализатора BASF—$K_3$—10 и синтеризированного катализатора. Определяют видимые энергии активации реакции и электропроводности и оценивают электронный механизм синтеза аммиака. Применяемый рабочий метод выявляет: а) активное состояние катализатора; б) время необходимое для входа в режим катализатора; **в)** преимущественную хемосорбцию водорода из реакционной среды ($N_2+3H_2$).



Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 6, p. 337
Д.К. 661.53:66.097,3:537:311


Л. Чомотани, Г. Ионицэ, В. Пэрэушану: **Синтез гликольэфиров в некаталитическом процессе**


Изучали синтез гликольэфиров из окиси этилена и олифатических спиртов $C_1$—$C_4$ в некаталитическом процессе. Установили оптимальные условия для прохождения реакции и технико-экономические соображения по применению в производстве этих процессов.



Rev. Chim. **120**, 1969, nr. 6, p. 345
Д.К. 547.421.5/5


П. Н. Штефэнеску: **Новые соединения изатина**


Применяя синтез Сандмайера, измененный автором, приготовили 21 новых промежуточных соединений в виду получения ряда веществ из серии триптомина. Описывается метод приготовления и физико-химические характеристики полученных веществ.



Rev. Chim. **20**, 1S69, nr. 6, p. 353
Д.К. 547.756.07


Г. Василиу и А. Джиобэ: **Химия феноксателлурина. Синтез ряда 2,8-дифторфеноксателлурина**


В этой работе обследуют действие тетрахлорида теллура на 4,4-дифтордифенилэфир. Реакция по циклизации проходила нормально ведя к 2,8-дифторфеноксателлурину-10, 10-соответствующего дихлорида. Проба структуры циклического соединения проводилась химическим путем, посредством перехода в соединения класса феноксатилина и И. К. спектрами. Синтетизировали также и другие галогенные производные 2,8-дифторфеноксителлурина.



Rev. Chim., 1969, nr. 6, p. 357
Д.К. 546.24'131:547.562.4'562.1


Н. Ангелеску: **Ряд аспектов по синтезу фосфорно-органического инсектицида «ЕТИОН»**


Испытывали в лаборатории синтез фосфорно-органического продукта етион, применяемый в качестве акарицида в сельском хозяйстве. Реакция проходит путем конденсации натриевой. соли о,о-дитилдитиофосфорной кислоты в среде органического растворителя или в водяном растворе с бромистым метиленом. На опытно-испытательной станции выбрали способ водного раствора с воспроизводимыми результатами лабораторных данных (выход 65% по DDF).



Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 6, p. 361
Д.К. 632.951


И. Петеу: **Межфазный контроль и интерпретация контрольных цифр в содовой промышленности**


Обсуждаются возможности контроля производственного процесса в содовой промышленности и способ которым необходимо интерпретировать ряд аналитических цифр. Дается пример по межфазовому контролю в известковом цехе.



Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 6, p. 365
Д.К. 661.321: 652.562


И. Григореску, И. Чисек: **Применение автоматических анализаторов типа «ИОНОФЛУКС» при дозировании HCN на фабрике соляной кислоты**


Описывается принцип работы автоматического анализатора для HCN. Обсуждается влияние других газообразных компонентов находящихся в воздухе анализированной атмосферы, на показания аппарата и возможность устранения этого влияния. Даются общие указания в связи с способом установки, ухода и периодического контроля за эталонированием анализатора. Указывается преимущество применения этих анализаторов для наблюдения за концентрацией токсичности в атмосфере.



Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 6, p. 381
Д.К. 661.664:543.7

# INHALT


I. V. NICOLESCU, M. SPINZI, A. SPINZI

**Kinetische Studie und elektrische Leitfähigkeit einiger, bei der Ammoniaksynthese verwendeten industriellen Katalysatoren** ..... 337

L. CSOMONTANY, GH. IONIȚĂ, V. PĂRĂUȘANU

**Synthese von Glykoläther durch nichtkatalytische Verfahren** ..... 345

P. N. ȘTEFĂNESCU

**Neue Isatinverbindungen** ..... 353

G. VASILIU, A. GIOABĂ

**Chemie des Phenoxatellurins. Synthese einiger 2.8-Difluorphenoxatellure** 357

N. ANGHELESCU

**Einige Aspekte der Synthese des organischen Phosphor-Insektenvertilgungsmittels „Etion"** ..... 361

I. PETEU

**Zwischenphasenkontrolle und Auswertung der Kontrollziffern in der Sodaindustrie** 365

G. CRISTEA

**Lizenzverträge und Know-how in der Chemieindustrie** ..... 371

L. NIEDERKORN, GH. CIRCO

**Die Herstellung des sinterbaren Uraniumdioxyds** ..... 375

ARBEITSSCHUTZ

I. GRIGORESCU, I. CSIZEK

**Einsatz der automatischen Analysatoren Typ „Ionoflux" für den Nachweis des HCN in einer Fabrik für Zyanwasserstoffsäure** 381

M. TEIANU, V. IANOȘ, M. BILȚU-COSMA

**Polarographische Bestimmung des O-Nitrotoluols in O-Toluolidin und des α-Nitronaphtalins in α-Naphtylamid** .... 352

KURZREFERATE

N. BĂRBULESCU, C. BORNAZ, C. GREFF

**Synthese einiger 1-Alkyl-4-Äthynyl-4-Piperidinole** ..... 373


V. Nicolescu, M. Spinzi, A. Spinzi: **Kinetische Studie und elektrische Leitfähigkeit einiger, bei der Ammoniaksynthese verwendeten industriellen Katalysatoren**


Im ersten Teil des Aufsatzes wird die Kinetik des Syntheseprozesses des Ammoniaks einer kritischen Studie unterzogen. Im zweiten Teil werden die Versuchsergebnisse in bezug auf die Kinetik der Reaktion und der elektrischen Leitfähigkeit des Katalysators BASF — $K_3$ — 10 und eines gesinterten Katalysators erörert. Es werden die scheinbaren Energien für die Aktivierung der Reaktion und der Leitfähigkeit bestimmt und der elektronische Vorgang der Ammoniaksynthese bewertet.

Das verwendete Arbeitsverfahren führt zur Ermittlung des: a) aktiven Zustands des Katalysators: b) der notwendigen Dauer des Betriebseinsatzes des Katalysators: c) der chemische Vorzugsabsorbtion des Wasserstoffs aus dem Reaktionsmedium ($N_2 + 3H_2$).



Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 6, p. 337
D.K. 661.53:66.097,3:537:311


L. Csomontany, Gh. Ioniță, V. Părăușeanu: **Synthese von Glykoläther durch nichtkatalytisches Verfahren**


Es wurde die Synthese von Glykoläther aus Äthylenoxyd und aliphatischen Alkoholen $C_1 - C_4$ durch nicht katalytisches Verfahren studiert.

Es wurden die optimalen Bedingungen für die Entwicklung der Reaktionen festgelegt und technisch-wirtschaftliche Ausführungen im Zusammenhang mit der Anwendung dieses Verfahrens in industriellen Masstab dargelegt.



Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 6, p. 345
D.K. 547.421.4/5


P. N. Ștefănescu: **Neue Isatinverbindungen**


Mit Hilfe der vom Verfasser abgewandelten Sandmeyer-Synthese wurden 21 neue Zwischenverbindungen des Isatins im Hinblick auf die Gewinnung von Stoffen der Triptaminserie bereitet.

Es werden das Bereitungsverfahren und die physikalischen und chemischen Eigenschaften der erzielten Verbindungen beschrieben.



Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 6, p. 353
D.K. 547.756.07


G. Vasiliu, A. Gioabă: **Chemie des Phenoxatellurins. Synthese einiger 2,8 Difluorphenoxatellure**


Es wurde die Wirkung des Tellurtertrachlorids auf das 4,4-Difluorphenyläthers untersucht. Die Ringbildungsreaktion verlief normal und führte zum entsprechenden 2,8-Difluorphenoxatellurin — 10,10 Dichlorid. Die Struktur der zyklischen Verbindung wurde auf chemischem Weg, durch den Übergang zu den Verbindungen der Phenoxatin-Klasse und im Infrarotspektrum nachgewiesen. Gleichzeitig wurden auch andere Halogenderivate des 2,8-Difluorphenoxatellurins synthetisiert.



Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 6, p. 357
D.K. 546.24'131:547.562.4:562.1


N. Anghelescu: **Einige Aspekte der Synthese des organischen Phosphor-Insektenvertilgungsmittels „ETION"**


Unter Laborverhältnissen wurde die Synthese des phosphororganischen Mittels „Etion" erprobt, das als Insektenvertilgungsmittel in der Landwirtschaft Verwendung findet. Die Reaktion erfolgt durch die Kondensation des Natiumsalzes der 0,0-Diäthyldithiophosphorsäure in organischen Lösungsmitteln oder in einer wässrigen Lösung von Methylenbromid.

In einer Versuchsanlage wurde das Verfahren der wässrigen Lösung mit ähnlichen Ergebnisen wie im Laboratorium wiederholt und eine Ausbeute von 65% gegenüber DDF verzeichnet.



Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 6, p. 361
D.K. 632.951


I. Peteu: **Zwischenphasenkontrolle und Auswertung der Kontrollziffern in der Sodaindustrie**


Der Verfasser erörtert die Kontrollmöglichkeiten des Fertigungsprozesses in der Sodaindustrie sowie die Art und Weise, wie einige analytische Ziffern ausgewertet werden müssen. Die Darlegung wird durch das Beispiel der Zwischenphasenkontrolle in der Kalkabteilung veranschaulicht.



Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 6, p. 365
D.K. 661.321:652.562


I. Grigorescu, I. Csizek: **Einsatz der automatischen Analysatoren Typ „IONOFLUX" für den Nachweis des HCN in einer Fabrik für Zyanwasserstoffsäure**


Es wird die Betriebsweise eines automatischen Analysators für HCN beschrieben. Die Verfasser untersuchen den Einfluss anderer, in der analysierten Luft vorhandenen gasförmigen Komponenten auf die Anzeigegenauigkeit des Apparats und die Möglichkeiten, diesen Einfluss auszuschalten.

Es werden allgemeine Hinweise über die Aufstellung, die Wartung und periodische Überprüfung der Eichung dieser Analysatoren gegeben. Abschliessend wird auf den Vorteil dieser Analysatoren beim Nachweis der Konzentration von Giftstoffen in der Atmosphäre hingewiesen.



Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 6, p. 381
D.K. 661.664.543.7

# SOMMAIRE


I. V. NICOLESCU, M. SPINZI, A. SPINZI

**L'étude cinétique et la conductibilité électrique de certains catalyseurs industriels utilisés pour la synthèse de l'ammoniac** ..... 337

L. CSOMONTANY, GH. IONIȚĂ, V. PĂRĂUȘANU

**Synthèse des glycols-éthers par procédé noncatalytique** ..... 345

P. N. ȘTEFĂNESCU

**Nouveaux composés de l'isatine**.... 353

G. VASILIU, A. GIOABĂ

**La chimie du phenoxatellurine. La synthèse de la 2,8-difluorphénoxatellurine**.... 357

N. ANGHELESCU

**Certains aspects de la synthèse de l'insecticide organophosphorique ,,Etion''**.. 361

I. PETEU

**Le contrôle interphasique et l'interprétation des chiffres de contrôle dans l'industrie de la soude**..... 365

G. CRISTEA

**Les contrats de licence et de know-how dans l'industrie chimique** ..... 371

L. NIEDERKORN, GH. CIRCO

**L'obtention du bioxyde d'uranium sintérisable**.. ..... 375

PROTECTION DU TRAVAIL

I. GRIGORESCU, I. CSIZEK

**L'utilisation des analyseurs automatiques du type ,,Ionoflux'' pour le dosage du HCN dans une fabrique d'acide cyanhydrique** ..... 381

BRÈVES COMMUNICATIONS

M. TEIANU, V. IANOȘ, M. BILȚU-COSMA

**La détermination polarographique de l'o-nitrotoluène dans l'o-toluidine et de l'α-nitronaphtalène dans l'α-naphtilamine**.... 352

N. BĂRBULESCU, C. BORNAZ, C. GREFF

**La synthèse de certains 1-alkyl-4-éthynil-4-pipéridinols** ..... 373


I. V. Nicolescu, M. Spinzi, A. Spinzi: **L'étude cinétique et la conductibilité électrique de certains catalyseurs industriels utilisés pour la synthèse de l'ammoniac**

La première partie de l'article présente une étude critique sur la cynétique du processus de synthèse de l'ammoniac. Dans la deuxième, on discute les résultats expérimentaux concernant la cinétique de la réaction et la conductibilité électrique du catalyseur BASF – $K_3$ – 10 et d'un catalyseur sintérisé. On détermine les énergies apparentes d'activation de la réaction et de la conductibilité électrique et on fait des considérations sur le mécanisme électronique de la synthèse de l'ammoniac.
La méthode de travail utilisée met en évidence: a) l'état actif du catalyseur; b) le temps requis pour l'entrée en régime du catalyseur; c) la chémosorption préférentielle de l'hydrogène du milieu de réaction ($N_2 + 3H_2$).


Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 6, p. 337
C.D. 661.53:66.097.3:537:311


L. Csomontany, Gh. Ioniță, V. Părăușanu: **Synthèse des glycols-éthers par procédé noncatalytique**

On a étudié la synthèse des glycols-éthers par procédé noncatalytique, en partant de l'oxyde d'éthylène et des alcools aliphatiques $C_1 - C_4$.
On a établi les conditions optimum pour le développement des réactions et on a fait des considérations techniques et économiques concernant l'utilisation de ce procédé à l'échelle industrielle.


Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 6, p. 345
C.D. 547.421.4/5


P. N. Ștefănescu: **Nouveaux composés de l'isatine**

En utilisant la synthèse Sandmeyer modifiée par l'auteur, on a préparé 21 composés nouveaux d'isatine, intermédiaires en vue de l'obtention de certaines substances de la série de la triptamine. On décrit la méthode de préparation, ainsi que les caractéristiques physico-chimiques des substances obtenues


Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 6, p. 353
C.D. 547.756.07


G. Vasiliu, A. Gioabă: **La chimie du phenoxatellurine. La sythèse de la 2,8 difluorphénoxatellurine**

On a étudié l'action du tétrachlorure de tellure sur le 4,4'-difluordiphényléther. La réaction de cyclisation s'est déroulée normalement, conduisant au 2,8-difluorphénoxatellurine-10,10-dichlorure correspondant. La structure du composée cyclique a été déterminée par voie chimique par le passage aux composés de la classe de la phénoxatine et par spectres I. R. Ont été également synthétisés d'autres dérivés hallogénés de la 2,8-difluorphenoxatellurine.


Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 6, p. 357
C.D. 546.24'131:547.562.4'562.1


N. Anghelescu: **Certains aspects de la synthèse de l'insecticide organophospohorique « Etion »**

On a expérimenté au laboratoire la synthèse du produit organophsphorique «Etion», utilisé comme acaricide en agriculture.
La réaction a lieu par la condensation du sel de soude de l'acide 0,0-diéthyl-dithiophosphorique en milieu de solvant organique ou en solution aqueuse avec bromure de méthylène.
Dans l'installation pilote on a choisi le procédé à solution aqueuse avec des résultats reproduisibles des données de laboratoire (rendement 65% par rapport au DDF).


Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 6, p. 361
C.D. 632.951


I. Peteu: **Le contrôle interphasique et l'interprétation des chiffres de contrôle dans l'industrie de la soude**
On discute les possibilités de contrôler le processus de fabrication dans l'industrie de la soude et la manière dont doivent être interprétés certains chiffres analytiques. L'exemple donné à titre d'illustration porte sur le contrôle interphasique dans la section de la chaux.


Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 6, p. 365
C.D. 661.321:652.562.


I. Grigorescu, I. Csizek: **L'utilisation des analyseurs automatiques du type « Ionoflux » pour le dosage du HCN dans une fabrique d'acide cyanhydrique**

On décrit le principe de fonctionnement d'un analyseur automatique pour HCN. Après avoir discuté l'influence d'autres composants gazeux présents dans l'air atmosphérique analysé, sur les indications de l'appareil et la possibilité d'éliminer cette influence, on donne des indications générales au sujet de l'emplacement, de l'entretien et de la vérification périodique de l'étalonnage des analyseurs. On fait ressortir l'avantage de l'utilisation de ces analyseurs qui permettent de suivre les concentrations des éléments nocifs dans l'atmosphère.


Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 6, p. 381
C.D. 661.664:543.7

I. V. Nicolescu, M. Spinzi şi Antoaneta Spinzi

# STUDIUL CINETIC ŞI CONDUCTIBILITATEA ELECTRICĂ A UNOR CATALIZATORI INDUSTRIALI UTILIZAŢI LA SINTEZA AMONIACULUI

Studiile clasice ale lui Haber [1], Nernst [2, 3], Larsen şi Dodge [4, 5], au adus o importantă contribuţie la fundamentarea teoretică a procesului de sinteză a amoniacului, în prezenţa catalizatorului pe bază de fier promotat.

Atît cercetările referitoare la cinetica procesului, cît şi cele referitoare la mecanismul reacţiei, definit prin stadiile intermediare care se petrec pe suprafaţa catalizatorului, s-au dezvoltat ulterior.

În cele ce urmează, se vor discuta unele concluzii din literatura de specialitate asupra cineticii procesului de sinteză a amoniacului îndeosebi cele care se referă la procesul catalitic primar, respectiv la iniţierea lanţului de reacţii de pe suprafaţă, prin activarea componentelor de reacţie, şi apoi se vor prezenta unele rezultate experimentale referitoare la studiul cinetic şi al electroconductibilităţii catalizatorului industrial BASF — $K_3$ — 10 şi al unui catalizator preparat sub formă de pastile sinterizate.

Într-un număr important de lucrări se face ipoteza că etapa cea mai lentă, respectiv etapa determinantă de viteză, o constituie adsorbţia disociativă a azotului pe suprafaţa catalizatorului.

S-a arătat că fierul redus, catalizatorul clasic al sintezei amoniacului, corespunde rigorilor acestei ipoteze, deoarece adsorbţia azotului necesită o energie de activare suficient de mare, determinată experimental.

Fenomenul este chiar mai general: sînt suficiente date experimentale [6, 7] care indică metalele din grupele a VI-a, a VII-a şi primele trei din grupa a VIII-a, ca fiind capabile să chemosoarbă disociativ azotul. Suprafaţa catalizatorului este parţial acoperită cu fragmente de azot, chemosorbit atomar.

Această ipoteză a fost utilizată de Temkin şi Pîjev [8], care au propus o schemă cinetică a întregului mecanism. Autorii consideră că, dintre diferitele specii adsorbite care pot conţine azot (NH; $NH_2$; $NH_3$), predomină atomii de azot. În schimb, hidrogenul sau amoniacul adsorbit nu influenţează viteza de adsorbţie a azotului, iar energiile de activare $E_a$ şi $E_d$ pentru adsorbţie şi desorbţie descresc liniar cu creşterea acoperirii suprafeţei.

Ţinînd seama de cele arătate, viteza de adsorbţie a azotului poate fi exprimată în termenii unei ecuaţii Elovich:

$$r_a = k_a p_{N_2} \exp(-g\theta_N), \qquad (1)$$

în care:

$k_a$ este constanta cinetică;

$g$ — constanta de adsorbţie;

$p$ — presiunea parţială a azotului ce determină viteza de condensare a atomilor de azot la suprafaţă;

$\theta_N$ — fracţiunea de suprafaţă acoperită cu atomi de azot.

În mod similar, viteza de desorbţie a azotului molecular poate fi reprezentată prin relaţia:

$$r_d = k_p \exp(h\theta_N), \qquad (2)$$

unde $k_d$ este constanta cinetică, iar $h$ — constanta de desorbţie.

Dacă adsorbţia disociativă a azotului este etapa determinantă de viteză, aşa cum s-a propus, atunci viteza reală de sinteză a amoniacului $r_s$ va fi exprimată prin diferenţa dintre viteza de adsorbţie şi de desorbţie:

$$r_s = r_a - r_d = k_a p_{N_2} \exp(-g\theta_N) - k_d \exp(h\theta_N) \qquad (3)$$

Aceasta, în acord şi cu echilibrul reacţiei de sinteză:

$$N_2\,(ads) + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3 \qquad (4)$$

Cantitatea de azot adsorbit din amestecul de reacţie va fi dependentă de presiunea parţială a azotului din mediu $p^*_{N_2}$, de presiunea parţială a hidrogenului şi a amoniacului existent, astfel:

$$p^*_{N_2} = 1/K\, p^2_{NH_3}/p_{H_2} \qquad (5)$$

în care $K$ este constanta de echilibru termodinamic. Termenul $p^*_{N_2}$ înlocuieşte valoarea lui $p$ din ecuaţia (1).

Gradul de acoperire $\theta$ din ecuaţia (3) se va obţine prin egalizarea vitezelor de adsorbţie şi desorbţie:

$$\theta_N = \frac{1}{(g+h)} \ln \frac{k_a}{k_d} p^*_{N_2} = \frac{1}{a} \ln c_0 p^*_{N_2} \qquad (6)$$

Această relaţie este cunoscută sub denumirea de izoterma Temkin şi se bazează pe considerentul de eterogeneitate al suprafeţei, în care $a$ şi $c_0$ sînt constante tabelate.

Substituind pe $\theta_N$ în ecuaţia vitezei de sinteză (3), se obţine:

$$r_s = k_a p_{N_2} \left[\frac{c_0 p^2_{NH_3}}{K p^3_{H_2}}\right]^{-g/a} - k_d \left[\frac{c_0 p^2_{NH_3}}{K p^3_{H_2}}\right]^{h/a} = k'_a p_{N_2} \left[\frac{p^3_{H_2}}{p^2_{NH_3}}\right]^{i} - k'_d \left[\frac{p^2_{NH_3}}{p^3_{H_2}}\right]^{1-i} \qquad (7)$$

în care $k'_a = k_a (K/c_0)^i$; $k'_d = k_d (K/c_0)^{i-1}$; $i = g/a$

Conform ipotezei admise, în cazul unor conversii scăzute, viteza de formare a amoniacului va fi exprimată prin:

$$\frac{dp_{NH_3}}{dt} = k'_a p_{N_2} \left[ \frac{p_{H_2}^3}{p_{NH_3}^2} \right]^i \tag{8}$$

În sprijinul acestei teorii se pot adăuga atît studiile lui Kummer și Emmett [9], referitoare la schimbul $H_2 - D_2$ cu $NH_3$, cît și cele ale lui Scholten și colaboratorii [10].

Taylor și colaboratorii [11] fac ipoteza că eterogeneitatea suprafeței din tratarea Temkin-Pîjev nu este esențială pentru sinteza $NH_3$ sau pentru înțelegerea mecanismului de reacție. Dacă se consideră suprafața catalizatorului omogenă, viteza adsorbției disociative a azotului, care poate fi, de asemenea, egală cu viteza de sinteză a amoniacului, va fi dată de ecuația:

$$r_s = r_a = k_a p_{N_2} (1 - \theta_N)^2 \tag{9}$$

La echilibrul reacției:

$$N_{(ads)} + 1{,}5\, H_{2(g)} \rightleftarrows NH_{3(g)} \tag{10}$$

fracțiunea de suprafață acoperită cu atomi de azot va fi dată de relația izotermei Langmuir:

$$\theta_N = \frac{bp_N}{1 + bp_N}, \tag{11}$$

în care $p_N$ este presiunea parțială a azotului, în condiția echilibrului cu atomii de azot adsorbiți. Folosind, în continuare, expresia de echilibru termodinamic (10):

$$K_N = \frac{p_{NH_3}}{p_N p_{H_2}^{1,5}} \tag{12}$$

se obține:

$$\theta_N = \frac{K \frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}^{1,5}}}{1 + \frac{Kp_{NH_3}}{p_{H_2}^{1,5}}}, \tag{13}$$

unde $K = b/K_N$.

În acest caz, ecuația (9) devine:

$$r_s = \frac{k_a p_{N_2}}{\left(1 + \frac{Kp_{NH_3}}{p_{H_2}^{1,5}}\right)^2} \tag{14}$$

O înțelegere mai cuprinzătoare a cineticii procesului rezultă din lucrarea lui Brunauer și colaboratorii [12]. Autorii consideră că suprafața catalizatorului poate fi divizată în elemente de mărime $dS$. Egalizînd vitezele de adsorbție și desorbție, rezultă expresia:

$$kp\,(1 - \theta_s) = k'\theta_s \exp\left(\frac{Q_s}{RT}\right) \tag{15}$$

unde:

$$Q_s = Q_0 - iS \tag{16}$$

Cînd există o descreștere liniară a căldurii de adsorbție cu gradul de acoperire $\theta$, se obține, pentru cazul adsorbției discociative a azotului, următoarea expresie:

$$\theta_N = \frac{2RT}{i} \ln \left\{ \frac{1 + \frac{a_0 Kp_{NH_3}}{p_{H_2}^{1,5}}}{1 + \frac{a_0 Kp_{NH_3} \exp\left(-\frac{i}{RT}\right)}{p_{H_2}^{1,5}}} \right. \tag{17}$$

La valori mai mici ale lui $\theta_N$, expresia (17) se poate reduce la:

$$\theta_N = \frac{2RT}{i} \ln \left(1 + \frac{a_0 Kp_{NH_3}}{p_{H_2}^{1,5}}\right) \tag{18}$$

Substituind expresia $\theta_N$ din ecuația (18) în ecuația (9) a vitezei reacției de sinteză, se obține:

$$r_s = r_a = \frac{k_a p_{N_2}}{\left(1 + \frac{a_0 Kp_{NH_3}}{p_{H_2}^{1,5}}\right)^{2i}} \tag{19}$$

În cazul cînd $i = 1$, expresia (19) va fi identică cu cea din ecuația (14). Este deci, posibil, să se obțină aceeași ecuație de viteză, presupunînd fie o suprafață omogenă, fie una eterogenă. Tratarea teoretică menționată, care consideră ca stadiu intermediar în reacție numai azotul atomar, nu corespunde întocmai cu unele date experimentale.

Rezultatele experimentale obținute conform relației (8) arată că valorile lui $i$ sînt cuprinse între 0,50 și 0,67. Determinări de chemosorbție indică însă și valori mai ridicate ale lui $i$ pînă la 0,75. Constanta de viteză pare, deci să depindă și de alți factori, printre care raportul $N_2/H_2$ din mediul de reacție, sau de adsorbția disociativă a hidrogenului, după cum rezultă din lucrările lui Tamaru [13, 14]. În aceste lucrări, s-a studiat adsorbția azotului și a hidrogenului în timpul sintezei. Rezultatele experimentale duc la ipoteza că adsorbția azotului pe catalizator este accelerată de prezența hidrogenului, cu alte cuvinte azotul este adsorbit mai rapid de o suprafață ce conține hidrogen preadsorbit. Pe de altă parte, mai rezultă că adsorbția hidrogenului nu este puternic afectată de adsorbția simultană a azotului. Drept consecință, se poate afirma că viteza procesului de sinteză a amoniacului nu poate fi determinată numai de chemosorbția azotului sau de specia azot atomar.

Conform acestei presupuneri, Taylor și colaboratorii [11] sugerează că speciile principale de pe suprafața catalizatorului care conțin azot pot fi și radicali aminici. În acest caz, viteza de reacție este dependentă și de evoluția acestor specii chemosorbite. La aceleași concluzii ajung Horiuti [15] și Kwan [16], studiind stoichiometria reacției, în scopul elucidării treptei celei mai lente ce determină viteza. Marsh și colaboratorii [17], pornind de la premise similare, ajung la concluzia că tot treapta chemosorbției azotului este treapta determinantă de

viteză, urmată însă de formarea speciilor de tip amină organică.

După cum se vede, actul catalitic primar poate să cuprindă speciile atomare chemosorbite ale ambelor componente ale reacției, urmate apoi de un șir de reacții caracteristice, de tipul $NH \rightarrow NH_2$ și care duc, în final, la sinteza și desorbția amoniacului. Actul final, desorbția și descompunerea amoniacului sînt, de asemenea, considerate ca etape lente.

Avînd în vedere cele arătate, mecanismul reacției și schema stadiilor intermediare de pe suprafața catalizatorilor, metale reduse, pot fi formulate astfel:

$$1/2\ N_2 \overset{\text{lent}}{\rightleftharpoons} N_{(ads)}$$

$$1/2\ H_2 \overset{\text{rapid}}{\rightleftharpoons} H_{(ads)}$$

$$N_{(ads)} + H_{(ads)} \overset{\text{rapid}}{\longrightarrow} NH_{(ads)}$$

$$NH_{(ads)} + H_{(ads)} \overset{\text{rapid}}{\longrightarrow} NH_{2(ads)}$$

$$NH_{2(ads)} + H_{(ads)} \overset{\text{rapid}}{\longrightarrow} NH_{3(ads)}$$

$$NH_{2(ads)} \overset{\text{lent}}{\rightleftharpoons} NH_3(g);\ NH_{3(ads)} \overset{\text{lent}}{\rightleftharpoons} 1/2\ N_2 + 3/2H_2.$$

Etapa lentă a sintezei amoniacului este adsorbția disociativă a azotului și, eventual, desorbția amoniacului.

Această schemă derivă din teoria care consideră că, în cazul sintezei amoniacului în orice moment există pe suprafața catalizatorului un echilibru între speciile adsorbite: ($H_{(ads)}$, $N_{(ads)}$ $NH_{(ads)}$ și $H_2$ și $NH_3$ din faza gazoasă, în timp ce nu se atinge echilibrul între $N_{(ads)}$ și $N_2$ din faza gazoasă.

Se menționează, de asemenea, descompunerea superficială lentă a amoniacului, reacție care se pare că este înhibată de hidrogenul adsorbit.

În completarea și în precizarea acestor idei, s-a efectuat un studiu asupra conductibilității electrice a unor catalizatori industriali promotați, utilizați la sinteza amoniacului, în raport cu variația temperaturii și în condițiile de mediu similare cu cele din practică (gaz de sinteză).

Cu această ocazie s-a urmărit stabilirea unei legături între cinetica procesului chimic și energia aparentă de activare a conductibilității electrice a catalizatorului, în cazul adsorbției hidrogenului și azotului, eventual, să se surprindă interacțiile electronice dintre catalizator și componentele adsorbite.

În cele ce urmează, se prezintă unele dintre rezultatele obținute. Cercetări similare asupra altor catalizatori au făcut obiectul altor publicații [18, 19, 20].

## Partea experimentală

S-au studiat activitatea catalizatorului industrial pentru sinteza amoniacului BASF — $K_3$ — 10 și a unui catalizator obținut prin pastilarea amestecurilor de pulberi — $Fe_2O_3$, FeO, $Fe_3O_4$ + ($Al_2O_3$ — — $K_2O$) — și sinterizarea pastilelor obținute la temperatura de 1300°C. Condițiile de reacție au fost: temperatura 420—540°C; presiunea normală, viteză volumară 2 400—5 000 1 $h^{-1}$.

Din datele rezultate s-au calculat constanta aparentă de viteză pentru reacția directă și inversă și energia aparentă de activare.

Asupra acelorași catalizatori au fost efectuate măsurări ale variației conductibilității electrice în raport cu mediul de adsorbție. S-a urmărit comportarea electrică a catalizatorului sub formă de pastilă, în mediu de hidrogen, azot și gaz de sinteză, $N_2 + 3H_2$. Pe această cale, s-au obținut informații asupra interacțiilor electronice dintre reactanți și catalizator, respectiv asupra caracterului donor sau acceptor al acestora.

S-a utilizat metoda cu doi electrozi de platină în sistem de punte. Celula cu catalizatorul de studiat a fost plasată într-un reactor de cuarț, încălzit electric. Încălzirea a fost efectuată într-un regim de variație liniară, iar puritatea gazelor a fost asigurată prin sisteme de purificare și uscare.

## Cinetica reacției și discuția rezultatelor

Activitatea catalizatorului BASF — $K_3$ — 10 și a celui pastilat — sinterizat, poate fi urmărită în tabelele 1 și 2 și din curbele prezentate în figurile 1 și 2.

**Tabela 1**

CATALIZATOR: BASF — $K_3$ — 10

| Temperatura, °C | $NH_3$ (% vol.) | | Concentrație $NH_3$ la echilibru, % vol. |
|---|---|---|---|
| | $V_V = 2\,400\ 1h^{-1}$ | $V_V = 5\,000\ 1h^{-1}$ | |
| 420 | 0,0600 | 0,0482 | 0,323 |
| 460 | 0,0834 | 0,0664 | 0,195 |
| 500 | 0,0788 | 0,0503 | 0,129 |
| 540 | 0,0697 | 0,0317 | 0,088 |

**Tabela 2**

CATALIZATOR: PASTILAT—SINTERIZAT

| Temperatura, °C | $NH_3$ (% vol.) | | | Concentrație $NH_3$ la echilibru, % vol. |
|---|---|---|---|---|
| | $V_V = 2\,400\ 1h^{-1}$ | $V_V = 4\,000\ 1h^{-1}$ | $V_V = 5\,000\ 1h^{-1}$ | |
| 420 | 0,0642 | 0,0537 | 0,0683 | 0,323 |
| 460 | 0,1000 | 0,0948 | 0,0877 | 0,195 |
| 500 | 0,0868 | 0,0805 | 0,0660 | 0,129 |
| 540 | 0,0715 | 0,0712 | 0,0556 | 0,088 |

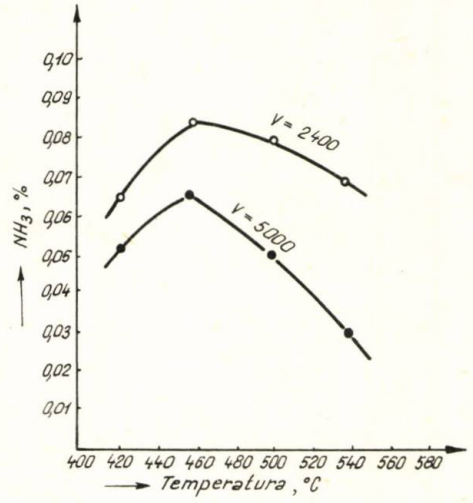



Fig. 1. Randamentul, în % $NH_3$, în funcţie de temperatură şi de viteza volumară pentru catalizatorul BASF — $K_3$ — 10.

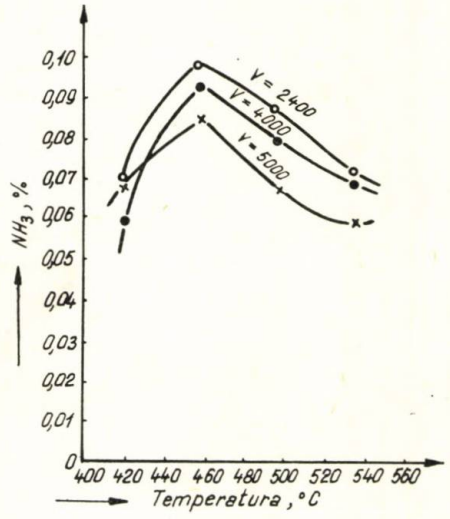



Fig. 2. Randamentul, în % $NH_3$, în funcţie de temperatură şi de viteza volumară pentru catalizatorul pastilat — sinterizat.

Diagramele din figura 1 prezintă un maximum de randament la temperatura de 460°C, iar valorile cele mai apropiate de concentraţie la echilibru se obţin la viteze volumare mai mici.

Viteza reacţiei de sinteză a amoniacului este exprimată de ecuaţia Temkin-Pîjev, care derivă din ecuaţia (4):

$$w = k_1 p_{N_2} \left( \frac{p_{H_2}^3}{p_{NH_3}^2} \right)^{\alpha} - k_2 \left( \frac{p_{NH_3}^2}{p_{H_2}^3} \right)^{1-\alpha}, \qquad (19')$$

în care:

$w$ reprezintă viteza de reacţie observată, egală cu diferenţa între vitezele de reacţie ale sintezei şi descompunerii amoniacului;

$k_1$ — constanta de viteză a reacţiei directe;

$k_2$ — constanta de viteză a reacţiei inverse;

$p_{NH_3}$, $p_{H_2}$, $p_{N_2}$ — presiunile parţiale ale constituenţilor;

$\alpha$ — constanta care satisface condiţia $0 < \alpha < 1$.

Valoarea constantei $k$ ce caracterizează viteza reacţiei inverse $k_2$ poate fi calculată cu ajutorul relaţiei (20):

$$k = p^{0,5}\, V(1 + z_1)\, [J(z_2) - J(z_1)] \qquad (20)$$

în care:

$p$ este presiunea sistemului, atm;

$V$ — viteza volumară a reactanţilor la intrare, 1/lh;

$z_1$ — fracţia molară de $NH_3$ la intrarea gazului;

$z_2$ — fracţia molară de $NH_3$ la ieşirea gazului.

În acest caz $z_1$ are valoarea zero, deoarece gazul nu conţine amoniac la intrarea în reactor, iar $p = 1$ atm, şi, în consecinţă, expresia lui $k$ se simplifică:

$$k = VJ(z_2) \qquad (21)$$

Pe baza aceloraşi lucrări [8], se poate calcula funcţia $J(z_2)$ după expresia:

$$J(z) = -1/2(1-z)^{3,5} \log \left[ 1 - \frac{z^2}{L^2 (1-z)^4} \right] \qquad (22)$$

În cazul unor valori mici ale lui $z$, cazul sintezei amoniacului la presiune normală, relaţia devine:

$$J(z) = 1/2 \left( \frac{z}{L} \right)^2 \qquad (23)$$

de unde rezultă o expresie generală pentru $k$:

$$k = 1/2\, V \left( \frac{z}{L} \right)^2 \qquad (24)$$

iar:

$$L = \frac{z_{echilibru}}{(1 - z_{echilibru})^2} \qquad (25)$$

în care $z_{echilibru}$ este concentraţia de amoniac la echilibru.

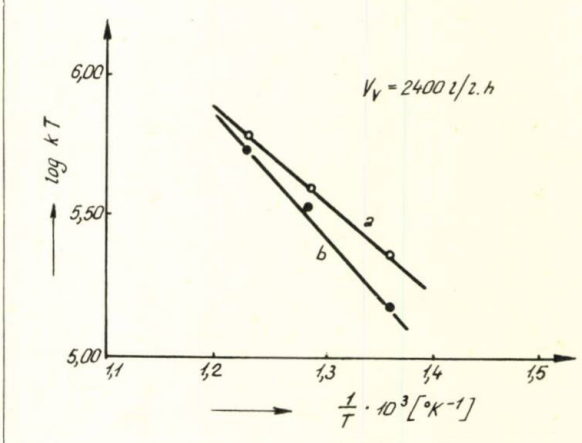



Fig. 3. Variaţia constantei de viteză în funcţie de temperatură; $a$ — catalizator sinterizat; $b$ — catalizator BASF — $K_3$ — 10.

S-au calculat valorile lui $k$ pentru viteza volumară de 2 400 l/lh și pentru temperaturile de 420—540°C, precum și energiile aparente de activare. Aceste valori sînt trecute în tabelele 3 și 4, și în figura 3.

**Tabela 3**

CATALIZATOR: BASF—$K_3$—10

| Temperatura, °C | k | $z_2$ | Energia aparentă de activare, kcal/mol | |
|---|---|---|---|---|
| | | | $E_1$ | $E_2$ |
| 420 | 34 | 0,0600 | | |
| 460 | 206 | 0,0834 | | |
| 500 | 435 | 0,0788 | 20,50 | 45,70 |
| 540 | 724 | 0,0697 | | |

**Tabela 4**

CATALIZATOR: PASTILAT—SINTERIZAT

| Temperatura, °C | k | $z_2$ | Energia aparentă de activare, kcal/mol | |
|---|---|---|---|---|
| | | | $E_1$ | $E_2$ |
| 420 | 47 | 0,0642 | | |
| 460 | 310 | 0,1000 | | |
| 500 | 526 | 0,0868 | 16,0 | 42,0 |
| 540 | 760 | 0,0715 | | |

Se menționează faptul că E m m e t t și colaboratorii [21], care au studiat activitatea unui catalizator topit, $Fe — Al_2O_3 — K_2O$, raportează următoarele valori pentru energia de activare a reacției directe ($E_1$) și inverse ($E_2$): $E_1 = 20$ kcal/mol; $E_2 = 45$ kcal/mol. Alți autori indică valorile energiei de activare a reacției inverse:

T e m k i n (sinteză la 1 atm, 400—450°C) $E_2 = 40$ kcal/mol;

S i d o r o v (sinteză la 300 atm, 450—500°C) $E_2 = 42$ kcal/mol;

E m m e t t (descompunere la 1 atm, 335—430°C) $E_2 = 45{,}6$ kcal/mol.

Acordul între aceste valori și rezultatele obținute este evident. Condiții mai avantajoase se pare că prezintă catalizatorul pastilat și sinterizat, prin valori mai mici ale lui $E_1$.

Variația conductibilității electrice cu temperatura, în prezența mediului de adsorbție și reacție, este dependentă de natura gazului. În figura 4 b, referitoare la catalizatorul $BASF — K_3 — 10$ redus, curba azotului se plasează cu mult mai jos decît a hidrogenului sau a gazului de sinteză. Se remarcă o influență puternică, prin creșterea vizibilă a conductibilității electrice, în cazul adsorbției hidrogenului din mediu sau din gazul de sinteză. Creșterea conductibilității electrice este de aproape două ordine de mărime. Prezența azotului în amestec cu hidrogenul nu modifică conductibilitatea electrică a catalizatorului, deci, nu împiedică chemosorbția rapidă și donoare a hidrogenului.

Se presupune că, în prezența hidrogenului, chemosorbția azotului nu modifică concentrația electronilor cvasiliberi din zona-limită de conducție a catalizatorului. Aceeași observație se poate face și în cazul catalizatorului pastilat și sinterizat (fig. 4). Pentru o mai bună precizare s-a întocmit diagrama din figura 5.

În figura 5 se dă izoterma conductibilității electrice de la 500°C în funcție de timp. În reactorul de conductibilitate s-a introdus, în mod succesiv, gaz de sinteză și azot pur. Pe această diagramă convențională s-au notat și momentele formării amoniacului, care a fost pus în evidență prin titrarea soluției acide în care a fost captat.

Din examinarea acestei diagrame, se observă: în punctul *1*, peste catalizatorul proaspăt, se introduce în reactor hidrogen pur. Se remarcă o creștere rapidă a conductibilității electrice, de aproximativ două ordine de mărime, ca rezultat a chemosorbției

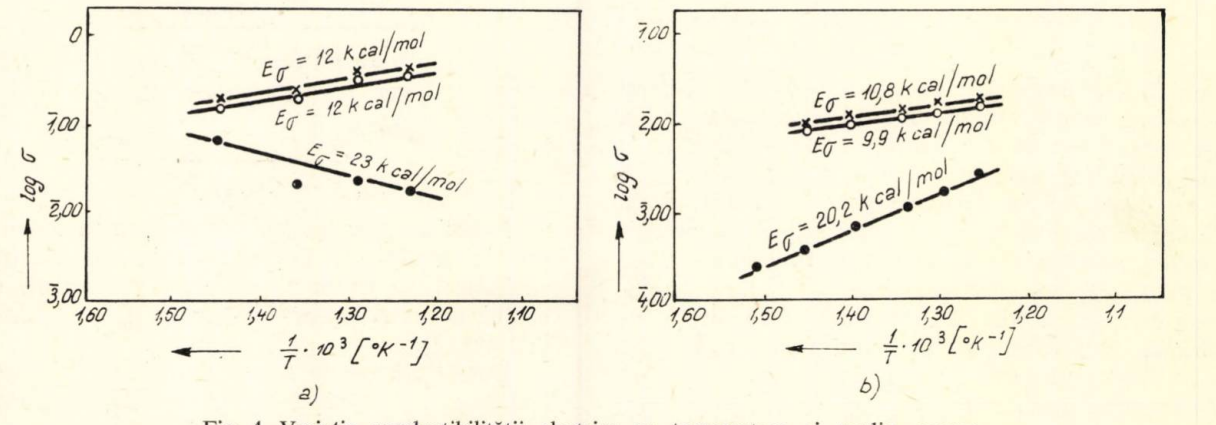



Fig. 4. Variația conductibilității electrice cu temperatura și mediu gazos:
*a* — catalizator pastilat—sinterizat; *b* — catalizator $BASF — K_3 — 10$; • — $N_2$; 0 — $H_2$; x — $N_2 + 3H_2$.

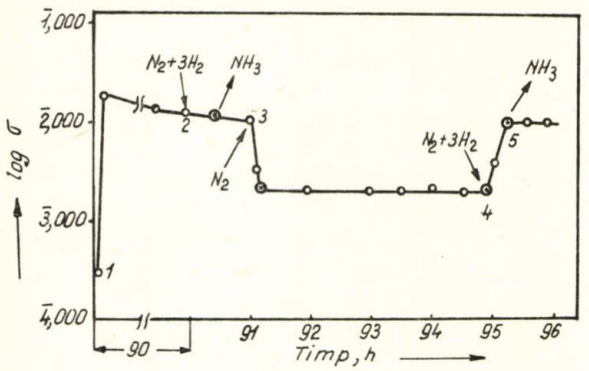



Fig. 5. Variația conductibilității electrice cu timpul, la temperatura de 540°C, și în prezența diferitelor gaze pentru catalizatorul BASF — $K_3$ — 10.

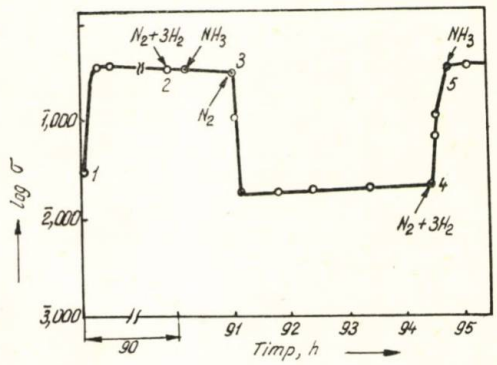



Fig. 6. Variația conductibilității electrice cu timpul, la temperatura de 540°C, și în prezența diferitelor gaze pentru catalizatorul pastilat — sinterizat.

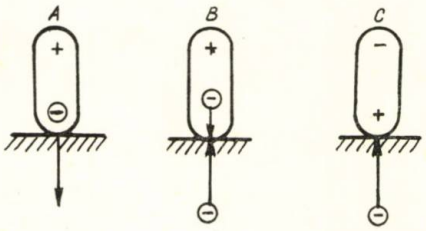



Fig. 7. Tipuri de legături probabile a speciilor chemosorbite pe suprafața catalizatorului utilizat la sinteza amoniacului.

donoare a hidrogenului. În acest moment, începe și reducerea catalizatorului. După ce catalizatorul a fost redus timp de 90 de ore, se atinge regimul de conductibilitate electrică constantă. În punctul *2*, de pe diagramă s-a introdus gaz de sinteză; după 1/2 oră se observă formarea amoniacului. Conductibilitatea electrică nu se modifică. În punctul *3* de pe diagramă, se introduce azot pur; conductibilitatea electrică scade cu aproximativ un ordin de mărime, menținîndu-se în continuare, constantă. Acest lucru s-a urmărit timp de 5 ore. Faptul se poate explica prin chemosorbția acceptoare a azotului în cantitate mică, fenomen care se produce în absența hidrogenului. În punctul *4* de pe diagramă, s-a introdus din nou gaz de sinteză; după 10—15 min se observă formare de amoniac (punctul 5), iar conductibilitatea electrică revine la valoarea inițială și rămîne apoi constantă. Se scoate astfel, în evidență, reversibilitatea fenomenului.

Rezultate similare se obțin și în cazul cercetării catalizatorului pastilat și sinterizat, după cum rezultă din diagrama din figura 6.

Pe baza observațiilor menționate, se pot face aprecieri și asupra mecanismului de reacție, considerînd interacțiile electronice semnalate.

Din diagramele convenționale de conductibilitate electrică din figurile 5 și 6, se poate considera că hidrogenul din mediul de reacție formează cu atomii din stratul superficial de catalizator o legătură donoare de electroni, cînd conductibilitatea electrică a catalizatorului crește. În echilibru cu această specie, poate exista și hidrogen chemosorbit, printr-o legătură de tip covalent, cu imobilizarea electronilor din stratul superficial al catalizatorului, după schema din figura 7 (forma A și B).

În ambele cazuri, suprafața va fi acoperită cu un strat de radicali-ioni pozitivi de hidrogen. Azotul pur, în cazul descreșterii conductibilității electrice, se chemosoarbe prin acceptare de electroni, modelul C din schemă (fig. 7). În acest caz, pe suprafață apar radicali-ioni de azot sau molecule-ioni încărcate negativ. În cazul amestecului de $N_2 + 3H_2$, chemosorbția hidrogenului care se găsește în cantitate mult mai mare decît azotul și, de asemenea, caracterul preferențial al adsorbției hidrogenului, maschează chemosorbția azotului. Aportul de electroni cedați catalizatorului, ca efect al chemosorbției donoare a hidrogenului, este superior blocării electronilor prin chemosorbția acceptoare a azotului. De aceea, conductibilitatea electrică a catalizatorului în mediu de $N_2 + 3H_2$ rămîne practic constantă.

Se consideră schema mecanismului electronic al sintezei $NH_3$. În stadiul primar se produce disocierea și activarea hidrogenului, eventual a azotului, datorită interacției electronice a acestor componente cu atomii metalului tranzițional din stratul superficial al catalizatorului (I). Această etapă este urmată de formarea stărilor de tranziție de pe suprafață, prin intermediul ionilor chemosorbiți (II) și, în final, desorbția amoniacului format (III):

$$\begin{aligned} &1/2N_2 + e \leftarrow N^-_{(ads)} \\ &1/2H_2 \rightleftharpoons H^+_{(ads)} + e \end{aligned} \qquad \text{(I)}$$

$$\begin{aligned} &N^-_{(ads)} + H^+_{(ads)} \rightleftharpoons NH_{(ads)} \\ &NH_{(ads)} + H^+ + e \rightleftharpoons NH_{2(ads)} \\ &NH_{2(ads)} + H^+ + e \rightleftharpoons NH_{3(ads)} \end{aligned} \qquad \text{(II)}$$

$$NH_{3(ads)} \longrightarrow NH_{3(gaz)} \qquad \text{(III)}$$

Faptul că în momentul formării amoniacului nu se produc modificări în conductibilitatea electrică a catalizatorului poate fi explicat prin existența echilibrului donor-acceptor, ilustrat prin mecanismul de mai sus (I).

Datele din tabela 5, se referă la valorile energiei aparente de activare a conductibilității electrice pentru catalizatorul industrial BASF — $K_3$ — 10 și pentru catalizatorul pastilat — sinterizat în domeniul de temperaturi la care s-au efectuat măsurările.

Tabela 5

| Temperatura, °C | Gazul (adsorbit) | Eσ (Cat. BASF – $K_3$ – 10), kcal/mol | Eσ (Cat. pastilat-sinterizat), kcal/mol |
|---|---|---|---|
| 460—540 | $N_2$ | 20,2 | 23 |
| 460—540 | $H_2$ | 10,8 | 12 |
| 460—540 | $N_2 + 3H_2$ | 9,9 | 12 |

Aceste rezultate sînt identice cu acelea obţinute de P. Mars [17], care indică 23 kcal/mol ca valoare a energiei de activare pentru adsorbţia azotului pur. De asemenea, pentru cazul unei acoperiri incomplete a suprafeţei sînt indicate valori de 10—12,5 kcal/mol.

Aşa cum s-a arătat, este de presupus că treapta determinantă de viteză este reprezentată de activarea moleculei de azot, treaptă care necesită energia de activare maximă, ceea ce rezultă şi din datele din tabela 5. Adsorbţia rapidă a hidrogenului pur, cît şi a hidrogenului din gazul de sinteză, şi mai ales aportul electronic masiv al acestei adsorbţii disociative favorizează şi adsorbţia disociativă a azotului din amestecul $N_2 + 3H_2$. Valoarea globală a energiei de activare a conductibilităţii electrice nu este influenţată.

Metoda şi tehnica de lucru prezentată scot în evidenţă: starea activă a catalizatorului, semnalată prin formarea amoniacului; timpul necesar intrării catalizatorului în regim; chemosorbţia preferenţială a hidrogenului din mediul de reacţie.

**Bibliografie**


1. Haber, F. În: Z. Angew. Chem. 27, 1914, p. 473.
2. Nernst, W., Jost, W. şi Jellinek, G. În: Z. Electrochem. **13**, 1907, p. 521.
3. Nernst, W., Jost, W. şi Jellinek, G. În: Z. Electrochem. **14**, 1908, p. 373.
4. Larsen, A. T. şi Dodge, R. L. În: J. Am. Chem. Soc. **45**, 1924, p. 2918.
5. Larsen, A. T. şi Dodge, R. L. În J. Am. Chem. Soc., **46**, 1924, p. 367.
6. Hayward, D. O. şi Trapnell, B. M. W. Chemisorbtion Butterworths, Londra, 1964.
7. Logan, S. R., Moss, R. L. şi Kemball, G. În: Trans. Faraday Soc., **56**, 1960, p. 144.
8. Temkin, M. I. şi Pîjev, V. În: Acta Physikochem. U.R.S.S., **12**, 1940, p. 327.
9. Kummer, J. T. şi Emmett, P. H. În: J. Chem. Phys., **19**, 1951, p. 289.
10. Scholten, J. J. F. şi Zweitering, P. În: Trans. Faraday Soc., **53**, 1957, p. 1 363.
11. Ozaki, A., Taylor, H. S. şi Boudart, M. În: Proc. R. Soc. A. **258**, 1960, p. 47.
12. Brunauer, S. Love, K. S. şi Keenan, R. G. În: J. Am. Chem. Soc. **56**, 1934, p. 35.
13. Tamaru, K. În: Trans. Faraday Soc., **59**, 1963, p. 979.
14. Tamaru, K. În: II-ème Congres Intern. de Catalyse, I, **325**, Tehnic, Paris, 1961.
15. Horiuti, J. În: Adv. Catalysis, **9**, 1957, p. 339.
16. Kwan, T. În: J. Catalysis., **1**, 1962, p. 199.
17. Bokhoven, C., Gorgels, M. J. şi Mars, P. În: Trans. Faraday Soc. **55**, 1959, p. 315.
18. Nicolescu, I. V., Spinzi, M. şi Suceveanu, A. În: Chem. Ind., **82**, 1959, p. 33.
19. Nicolescu, I. V., Spinzi, M. şi Suceveanu, A. În: Chem. Techn., **14**, 1963, p. 226.
20. Nicolescu, I. V., Spinzi, M. şi Suceveanu, A. În: Studii şi Cerc. Chim. Acad. R.S.R., omagial Raluca Ripan 1966, p. 397.
21. Germain, J. E. În: Catalyse Hétérogene, Dunod, Paris, 1960, p. 201.


# Un veac de la descoperirea legii periodicităţii elementelor chimice (1869—1969)

Cel mai important eveniment în istoria chimiei a fost după consolidarea teoriei atomice şi moleculare, descoperirea legii periodicităţii proprietăţilor elementelor chimice de către genialul savant rus Dimitrie Ivanovici Mendeleev. Această descoperire de la care în anul acesta se împlineşte un veac a creat o epocă nouă în chimie, determinînd căile ei de dezvoltare pentru multe decenii.

Clasificarea elementelor chimice pe care D. I. Mendeleev, bazat pe legea periodicităţii, a exprimat-o sub forma sistemului periodic, a devenit principiul conducător în studierea proprietăţilor elementelor chimice şi a avut un rol important în dezvoltarea teoriei structurii materiei. Împărţirea elementelor pe grupe după asemănarea proprietăţilor lor în vederea găsirii unui sistem de clasificare a constituit preocuparea multor chimişti de seamă din secolul 19. Astfel, în anul 1829 Dobereiner a publicat o încercare de grupare a elementelor în grupe de cîte trei elemente — denumite triade în care însă, nu a reuşit să încadreze dintre toate elementele cunoscute în acea vreme, mai mult de 12 elemente.

În anul 1863 Newlands, aşezînd elementele unul după altul în ordinea crescîndă a echivalenţilor lor, a observat că fiecare al optulea element, indiferent de la care ar începe numărătoarea, repetă cu aproximaţie proprietăţile primului. Newlands a denumit această lege „legea octavelor" şi pe baza ei a încercat să împartă în grupe toate elementele pe care le cunoştea. Newlands aşeza însă arbitrar elementele în schema imaginată, neţinînd cîtuşi de puţin seama de posibilitatea descoperirii unor elemente noi.

Cu un an mai tîrziu, adică în 1864 Lothar Meyer publică o tabelă conţinînd cîteva elemente chimice împărţite în 6 grupe după valenţă. Menţionînd că diferenţele dintre mărimile greutăţilor atomice ale elementelor succesive din fiecare grupă se caracterizează prin faptul că rămîn într-o anumită măsură constante, Meyer îşi termină lucrarea prin următoarea frază: ... Este neîndoielnic că există o regularitate în valorile numerice ale greutăţilor atomice. El nu a descoperit însă această regularitate. Lucrările publicate de toţi precursorii lui D. I. Mendeleev cu privire la clasificarea elementelor chimice dovedesc că aceştia nu urmăreau decît scopul în sine al clasificării. Cel care a intuit cel mai bine existenţa legii periodicităţii fără însă să o descopere, a fost Odling care în lucrarea sa: „Greutăţile atomice şi simbolurile elementelor" publicată în anul 1857 publică un tabel al elementelor cunoscute în acea vreme cu următoarea menţiune: „Fără îndoială că unele din relaţiile aritmetice înfăţişate în tabela precedentă par cu totul întîmplătoare, dar luate laolaltă ele sînt prea numeroase şi prea limpede exprimate pentru ca să nu depindă eventual de vreo lege necunoscută pînă acum".

În anul 1868 D. I. Mendeleev, lucrînd la elaborarea cărţii sale „Bazele chimiei" şi simţind lipsa unei clasificări sistematice a elementelor a aranjat elementele cunoscute după mărimea greutăţilor lor atomice descoperind astfel legea periodicităţii exprimată prin cîteva comentarii la tabela propusă dintre care cele mai importante sînt:

— „Elementele grupate în ordinea greutăţilor atomice prezintă o adevărată periodicitate a proprietăţilor".

— „Mărimea greutății atomice determină caracterul elementului, așa cum mărimea unei particule determină proprietățile corpului compus".

— „Trebuie așteptată descoperirea încă a multor elemente necunoscute, de exemplu analoge cu aluminiu și siliciu, elemente cu greutate atomică între 65 și 75".

— „Mărimea greutății atomice a elementelor poate fi uneori corectată cunoscîndu-i-se analogiile".

— „Unele analogii ale elementelor sînt descoperite cu ajutorul greutăților atomice".

În timpul sesiunii de comunicări științifice a Universității din Petersburg din luna martie 1869, Mendeleev fiind bolnav, lucrarea sa intitulată modest: „Încercare de stabilire a unui sistem al elementelor, bazat pe greutatea atomică și asemănarea lor chimică" a fost prezentată de profesorul N. A. Menșutkin.

Îndată după publicare legea periodicității, descoperită de D. I. Mendeleev, aceasta a fost primită cu multă rezervă de contemporanii săi. Astfel, în anul următor publicării acestei legi, respectiv în anul 1870, Lothar Meyer referindu-se la lucrările lui Mendeleev afirma:

„Ar fi prematur să se întreprindă schimbarea greutăților atomice, acceptate actualmente, pe asemenea baze nestabile". Spre deosebire de acesta, Mendeleev, ferm convins că descoperise una din cele mai importante legi ale naturii a avut curajul să o ia drept bază în aprecierea datelor sale experimentale. Pentru a releva legea periodicității în toată amploarea ei, se cerea ca unele elemente ca Os, Ir, Pt, Au, Te, I, Ni, Co, să fie grupate în discordanță cu greutățile lor atomice și în sfîrșit să se admită necesitatea existenței unor elemente încă nedescoperite. Proprietățile elementelor de greutăți atomice probabile 44, 68 și 72 au fost prevăzute de Mendeleev în modul cel mai amănunțit.

Iată ce scria însuși Mendeleev în legătură cu aceste prevederi: „Am hotărît să fac aceasta, pentru ca atunci cînd va fi descoperit, chiar și după mai mult timp, unul din aceste corpuri prevăzute, să am posibilitatea de a mă convinge definitiv eu însumi și de a convinge pe alți chimiști de justețea ipotezelor care stau la baza sistemului propus de mine".

În decursul următorilor cincisprezece ani, prevederile lui Mendeleev s-au confirmat în mod strălucit. Chimistul francez Lecoq de Boisbaudran descoperă în anul 1875 un element nou pe care l-a denumit Galiu care prezenta toate proprietățile pe care le-a prevăzut Mendeleev pentru eka-aluminiu, iar în anul 1879 chimistul suedez Nilson a descoperit scandiul care prezenta toate proprietățile prevăzute de Mendeleev pentru eka-bor. Și în sfîrșit după alți 6 ani, respectiv în anul 1886 chimistul german Winkler descoperă eka-siliciul pe care îl denumește germaniu.

Uimitoarea exactitate a prevederilor făcute de Mendeleev în anul 1871 pe baza legii periodicității, cu privire la eka-siliciu descoperit abia după 15 ani rezultă din următoarea comparație:

| Proprietățile ekasiliciului prevăzute de Mendeleev | Proprietățile germaniului determinate după 15 ani |
|---|---|
| — Metal fuzibil, volatil la temperatură ridicată | Metal cu punct de topire 960°C, volatil la temperaturi ridicate |
| — Greutatea atomică aproximativ 72 | Greutate atomică 72,6 |
| — Greutate specifică aproximativ 5,5 | Greutate specifică 5,35 la 20°C |
| — $EsO_2$ trebuie să se reducă ușor | $GeO_2$ se reduce ușor la metal cu cărbune sau hidrogen |
| — Greutate specifică a $EsO_2$ va fi aproximativ de 4,7 | Greutatea specifică a $GeO_2$ este 4,703 la 18°C |
| — $EsCl_4$ este un lichid care fierbe la aproximativ 90°C și are greutate specifică apropiată de 1,9 | $GeCl_4$ este un lichid care fierbe la 83°C și are greutatea specifică 1,88 la 18°C. |

Descoperirea galiului, scandiului și germaniului a constituit cel mai mare triumf al legii periodicității, întreaga lume acceptînd-o unanim ca pe o lege fundamentală a chimiei. Mendeleev însuși a întîmpinat cu adîncă satisfacție această descoperire. „Scriind în 1871 un articol despre aplicarea legii periodicității la determinarea proprietăților elementelor încă nedescoperite — scria el mai tîrziu într-o nouă ediție a lucrării sale „Bazele chimiei": — nu credeam că voi ajunge să trăiesc adeverirea acestei consecințe a legii periodicității, dar realitatea a fost alta. Eu am descris trei elemente, ekaborul, ekaaluminiul și ekasiliciul, dar nu au trecut nici 20 de ani și am avut marea satisfacție de a vedea descoperite toate aceste trei elemente".

Sistemul periodic al elementelor întocmit de Mendeleev, pe baza legii periodicității a avut o importanță deosebită și pentru rezolvarea problemelor legate de valență și de greutățile atomice ale cîtorva elemente.

Astfel, de exemplu, beriliul a fost multă vreme considerat ca un analog al aluminiului atribuindu-se oxidului său formula $Be_2O_3$. Din analiză a rezultat că în oxidul de beriliu la 9 părți beriliu revin 16 părți oxigen. Intrucît compușii volatili ai beriliului nu se cunoșteau, determinarea exactă a greutății atomice a beriliului nu era posibilă. Ca urmare, plecînd de la compoziția procentuală a oxidului de beriliu și de la formula presupusă, s-a atribuit beriliului o greutate atomică de 13,5.

Sistemul periodic al elementelor a demonstrat însă că pentru beriliu nu există decît un singur loc și anume sub magneziu, așa încît oxidul lui trebuie să aibe formula BeO, de unde rezultă că greutatea atomică a beriliului trebuie să fie egală cu 9. Această concluzie a fost confirmată curînd prin determinarea densității vaporilor de clorură de beriliu, fapt ce a dat posibilitatea să se calculeze greutatea atomică a beriliului.

Sistemul periodic al elementelor a avut o importanță mare și în acțiunea de corectare a greutăților atomice ale cîtorva elemente rare care au fost determinate inexact mai înainte.

Iată ce scria însuși Mendeleev despre importanța legii periodicității: „Confirmarea unei legi nu este posibilă decît prin deducerea din ea a unor consecințe imposibile și neașteptate fără această lege și prin confirmarea acestor cunoștințe pe calea verificării experimentale. De aceea, văzînd legea periodicității am dedus din ea din partea mea acele consecințe logice, care puteau să arate dacă ea este adevărată sau nu . . . Fără un asemenea mod de încercare nu se poate confirma nici o lege a naturii. Nici Champcourtois căruia francezii îi atribuie descoperirea legii periodicității, nici Newlands, pe care îl prezintă englezii, nici Lothar Meyer care este citat de alții ca întemeietor al legii periodicității, nu au riscat să prevadă proprietățile elementelor nedescoperite, nu au riscat să modifice greutățile atomice adoptate și în general nu au riscat să considere legea periodicității ca o lege unică și riguros alcătuită a naturii care să poată să cuprindă fapte încă negeneralizate pînă în prezent, după cum am făcut-o eu chiar de la început (1869)".

Legea periodicității reprezintă cea mai mare generalizare a tuturor cunoștințelor din vremea lui Mendeleev despre elementele chimice. Mendeleev a arătat că elementele chimice formează un sistem armonios la baza căruia stă o lege fundamentală a naturii.

Atribuind o importanță deosebită legii periodicității, Mendeleev a arătat în repetate rînduri că pentru cunoașterea esenței acestei legi este nevoie de o muncă perseverentă și de noi cercetări. „Legea periodicității — scria el — se conturează astăzi sub forma unei noi taine a naturii, descoperită doar în parte".

În anul 1898 Mendeleev a asistat la un eveniment științific care confirma justețea concepției sale despre atomi, care reconfirmă legea periodicității și care demonstra că sistemul periodic al elementelor a devenit o călăuză pe calea noilor descoperiri. Este vorba de descoperirea radiului la a cărui separare, soții Curie constatînd că sărurile de radiu precipită împreună cu bariul au tras concluzia pe baza legii periodicității că noul element trebuie să facă parte din aceeași grupă a sistemului periodic cu bariul. Pornind de la această ipoteză, soții Curie au putut stabili proprietățile radiului și astfel, bazîndu-se pe solubilitatea sărurilor sale, să-l obțină în stare pură.

Descoperirea radioactivității a confirmat justețea ipotezei lui Mendeleev și anume că „Dacă un element cunoscut nouă s-a descompus sau a format un element nou, atunci acest element ar fi însoțit de o reducere sau creștere a greutății atomice, întrevăzînd astfel posibilitatea transformării unui element în altul.

Mendeleev concepea atomul ca pe un sistem material complex, și propunea să se dea atomilor numele de indivizi indivizibili. El arată în ediția a 8-a a cărții sale „Bazele Chimiei" că atomii sînt indivizibili în sensul în care pămîntul, soarele, omul, musca sînt indivizibili.

Importanța științifică și practică a legii periodicității descoperită de Mendeleev acum un veac, este subliniată și de Engels în „Dialectica naturii": „Tabela lui Mendeleev este un adevărat rezumat al dialecticii naturii, pe care o oglindește în căsuțele, coloanele și perioadele sale." Ea îndreptățește definiția chimiei ca „știință a schimbărilor calitative ale corpurilor care se produc ca urmare a unei compoziții cantitative modificate".

L. Csomontanyi, Gh. Ioniță, și V. Părăușanu

# SINTEZA GLICOLETERILOR ÎN PROCES NECATALITIC. I

Fabricarea pe scară industrială a glicoleterilor a început încă din anul 1926, aceste produse fiind folosite, în special, ca solvenți industriali și ca intermediari în industria chimică, organică. Monoeterii etilenglicolului denumiți celosolvi și respectiv monoeterii dietilenglicolului — carbitoli derivați de la alcoolii alifatici inferiori $C_1 — C_5$ — sînt cei mai importanți reprezentanți ai acestei grupe de compuși, denumiți glicoleteri.

Eterglicolii se obțin aproape exclusiv din oxid de etilenă și alcoolii corespunzători, în proces necatalitic sau în proces catalitic [1].

Această lucrare aduce o contribuție completînd datele din literatură referitor la sinteza glicoleterilor în proces necatalitic.

Avantajul studierii în paralel a celor două procese pentru sinteza glicoleterilor, catalitic și necatalitic, permite să se facă o comparație edificatoare referitoare la calea ce se va adopta pentru un proces tehnologic industrial, întrucît astfel se poate avea o imagine asupra distribuției produselor de reacție și se pot face unele considerații economice generale asupra fabricării acestor substanțe din materii prime indigene.

Glicoleterii studiați de autori sînt derivați de la alcoolul metilic, etilic și butilic, care sînt, din punctul de vedere al eficienței economice, cel mai frecvent citați în literatura de specialitate.

Metilglicolul este considerat cel mai bun solvent pentru nitroceluloză, acetalul, tripropionatul și acetobutiratul de celuloză [2]. De asemenea, se folosește la solvirea rășinilor polare și, în special, la prepararea lacurilor [3, 4, 5] și ca aditiv contra congelării uleiurilor și a combustibililor [6]. Se mai folosește, de asemenea, și la prepararea reactivului Karl Fischer, soluție unică stabilizată [7].

Esterii metilglicolului obținuți prin metode curente de esterificare, ca ftalați, acetați, nitrați, se folosesc ca plastifianți pentru derivații de celuloză, PVC și polimetacrilat de metil.

Etilglicolul se folosește ca solvent în industria textilă, în industria farmaceutică și în industria lacurilor și a vopselelor. El prezintă avantajul că reduce viscozitatea lacurilor și îmbunătățește procesul de întindere a acestora. Alături de metilglicol, este un inhibitor de coroziune foarte eficace pentru uleiurile minerale și vegetale [8]. Se folosește cu succes împotriva formării cristalelor de gheață în combustibilul avioanelor ce zboară la înălțimi mari [9].

Etildiglicolul se folosește în industria cosmetică, în industria materialelor plastice, în industria textilă și la obținerea unor lubrifianți de calitate.

Butilglicolul se folosește ca solvent pentru rășini alchilice, fenolice și nitrocelulozice [10], la obținerea lichidelor hidraulice [4], ca auxiliar la formarea maselor de turnare, compoziții de întărire și la unele acoperiri epoxidice pe stiren [5], ca lubrifiant [4] etc.

Butildiglicolul se folosește la obținerea unor amestecuri de vopsele [6], la prepararea unor fluide hidraulice [4], la degresarea unor suprafețe metalice [4] etc.

Ftalatul de butil glicol se folosește ca plastifiant pentru rășini celulozice, vinilice, polimetacrilat de metil, șelac [11]. Stearatul de butil glicol se folosește la obținerea unor fluide hidraulice [12], iar acetatul de butil glicol ca solvent pentru nitroceluloză, acetat de vinil, hidrocarburi [11], în rețete de lacuri, filme și adezivi [13].

Dintre toți glicoleterii, cel mai puțin studiat a fost metilglicolul. Prima lucrare privind sinteza metilglicolului în proces necatalitic, prin încălzirea în autoclavă a unui amestec de etilenoxid și metanol, fără catalizator, este semnalată în 1961 [14]. Condițiile optime de lucru pentru procesul necatalitic au fost stabilite de către Leonov, Maleneva și Korșunov [15]. Autorii folosesc ca materie primă oxidul de etilenă de 98,8% cu 0,6% acetaldehidă și 0,2% apă și metanol de diferite purități, p.a. și tehnic. Condensările au fost efectuate într-o autoclavă metalică de 0,7 l, încălzită la temperatura de 200°C. Amestecul de reacție a fost supus rectificării pe o coloană cu 40 de talere teoretice, colectîndu-se metilglicolul între 123 și 124,2°C și separîndu-se un reziduu cu punct de fierbere mai ridicat de 130°C. Variind concentrația în alcool, temperatura și timpul de reacție, autorii propun drept condiții optime de sinteză pentru metilglicol următorii parametri: raport molar OE/MeOH 1:8, temperatură 200°C, presiune 28—30 atm, timp de reacție 1—1,5 ore. În aceste condiții, conversia oxidului de etilenă atinge 98% și randamentul în metilglicol 90%, față de oxidul de etilenă reacționat.

Etilglicolul, respectiv etilcelosolvul, a fost unul dintre primii glicoleteri sintetizați. El a fost obținut de Würtz în 1859 prin încălzirea unui amestec de derivați mono- și disodici ai glicolului cu iodură de etil. Pentru obținerea etilglicolului în proces necatalitic din oxid de etilenă și etanol, literatura de

specialitate indică o serie de brevete [16], în care se lucrează la temperaturi cuprinse între 160 și 230°C. În acest sens se menționează lucrarea lui Leonov și Korșunov [17] în care este analizată influența variației parametrilor termodinamici asupra conversiei și a randamentului reacției.

Pentru separarea produselor de reacție se folosește o coloană cu umplutură metalică cu 30 de talere teoretice. Pe lîngă etilglicol, p.f. = 133—137°C, se obține și etildiglicolul în amestec cu etilenglicol, care apoi se separă prin extracție cu benzen [18]. Din datele experimentale rezultă că mărirea excesului de alcool față de oxidul de etilenă duce la o conversie totală a acestuia din urmă și la un randament de etilglicol de 67,5%, față de cel teoretic. Creșterea raportului molar oxid de etilenă/alcool etilic de la 1/8 la 1/10 nu influențează substanțial randamentul. Ridicarea temperaturii la 230—234°C a dus la creșterea randamentului în formarea etilglicolului și a etilenglicolului cu 5—6%. Prin purificarea etilenoxidului de acetaldehidă, randamentul în etilglicol crește cu 4—5%, iar prin folosirea alcoolului etilic absolut scade cantitatea de etilenglicol care se formează.

Autorii citați au stabilit următoarele condiții optime pentru obținerea etilglicolului: raport molar OE/EtOH 1/8, temperatura 200°C, presiunea 30 atm și timpul de contact 2 ore.

Repas, Stresinka și Rendko, lucrînd în condițiile descrise pentru metilglicol [14], au observat aceleași dependențe, și anume: la raport molar constant și temperatură constantă, conversia crește o dată cu timpul de reacție.

Condițiile optime indicate pentru sinteza etilglicolului sînt: raport molar OE/EtOH 1/5—1/6, temperatura 220°C și timpul de reacție 6 ore, după care conversia oxidului de etilenă atinge 90—92%.

Butilglicolul se obține în proces necatalitic din oxid de etilenă și alcool *n*-butilic, la temperaturi cuprinse între 200 și 220°C, cu un exces de alcool *n*-butilic, 3—4,5 moli la un mol de etilenoxid și un timp de reacție de 12 ore. Acești autori propun drept condiții optime de reacție: raport molar oxid de etilenă/alcool *n*-butilic 1/3,2—1/3,5, temperatură 220°C, presiune 16 atm și timp de reacție de 12 ore.

În general, reacția de formare a glicoleterilor poate fi exprimată prin ecuațiile:

$$R{-}OH + CH_2{-}CH_2 \xrightarrow{k_1} \underset{\text{monoeterglicolul}}{R{-}O{-}CH_2{-}CH_2{-}OH} \qquad (1)$$

$$R{-}O{-}CH_2{-}CH_2{-}OH + CH_2{-}CH_2 \xrightarrow{k_2} R{-}O{-}(CH_2{-}CH_2{-}O)_2{-}H \qquad (2)$$

unde R — OH poate fi alcoolul etilic, metilic și *n*-butilic. Efectul termic al reacției este de 25 kcal/mol [19].

Ca produse secundare se obțin: etilenglicol, ca urmare a reacției de hidratare a oxidului de etilenă cu apa prezentă în alcool, acetaldehidă, acetalul acetaldehidei, dieterii etilenglicolului și dietilenglicolului, eterul etilic, poliglicoli și polieteri superiori, a căror identificare s-a făcut cu ajutorul atomilor marcați [17].

Constantele de viteză $k_1$ și $k_2$ sînt caracteristice pentru fiecare reacție. Energiile de activare a celor două trepte de adiție a oxidului de etilenă la alcoolii respectivi sînt, de asemenea, caracteristice pentru fiecare reacție. De exemplu, Tasechi [10] a determinat experimental energiile de activare ale celor două trepte de adiție în cazul sintezei butilglicolului și butildiglicolului, obținînd valorile de 7,7. și respectiv 9,1 kcal/mol.

Mecanismul de reacție al formării glicoleterilor se bazează pe scindarea ciclului oxiranic al oxidului de etilenă, sub influența unor catalizatori în fază omogenă, acizi, baze, săruri, precum și a unor catalizatori în sistem eterogen.

În proces necatalitic, deschiderea ciclului oxiranic se bazează pe acțiunea protonului de hidrogen, apărut în mediul de reacție, prin disocierea alcoolului la temperatură ridicată. Acest mecanism a fost dovedit de cercetătorii sovietici într-o lucrare recentă [20], care arată dependența reactivității de aciditate a alcoolilor. Reacțiile pot fi grupate după cum urmează:

$$CH_2{-}CH_2 \xrightarrow[\text{încet}]{H^+} CH_2{-}CH_2 \qquad (3)$$

$$CH_2{-}CH_2 \rightleftharpoons CH_2{-}CH_2{-}OH \xrightarrow{-OR} \underset{\text{monoglicoleter}}{RO{-}CH_2{-}CH_2{-}OH} \qquad (4)$$

Reacția nu se oprește aici, ci se poate continua cu adiția unei noi molecule de oxid de etilenă, formîndu-se monodiglicoleterul corespunzător, ca produs secundar.

O importanță deosebită în repartiția produselor de reacție, exprimată prin reacțiile (1) și (2), o are și modul în care se face introducerea reactanților în mediul de reacție, astfel:

— Adăugarea treptată a alcoolului în etilenoxidul lichid sub agitare continuă duce la consumarea în întregime a alcoolului introdus formîndu-se glicoleterul respectiv. Deoarece alcoolul se află într-un exces de etilenoxid va reacționa cantitativ cu formarea de diglicoleter. Deci, în nici un moment al reacției nu se va găsi în sistem o cantitate apreciabilă de alcool sau glicoleter, astfel că, pe măsura introducerii alcoolului, concentrația în etilenoxid va scădea și va crește proporțional concentrația de diglicoleter.

— Adăugarea treptată a etilenoxidului lichid în alcool în exces sub agitare continuă favorizează formarea glicoleterului după reacția (1) fără formarea de diglicoleter, din cauza lipsei de etilenoxid. Formarea diglicolului are loc numai în momentul în care concentrația eterglicolului este suficient de mare ca să poată reacționa cu etilenoxidul introdus în detrimentul alcoolului. În acest moment, concentrația eterglicolului în sistem începe să scadă pînă ce se va consuma întreaga cantitate de oxid de etilenă.

— Amestecarea concomitentă a alcoolului și etilenoxidului la rece și încălzirea amestecului de reacție sub agitare continuă favorizează reacția (1), care decurge preferențial pînă ce concentrația glicoleterului va fi suficient de mare spre a reacționa cu etilenoxidul.

## Date experimentale

În această lucrare se studiază în fază de laborator influența parametrilor de bază asupra proceselor necatalitice de sinteză a glicoleterilor, celoslovi și carbitoli, care se obțin din alcooli alifatici inferiori cu $C_1 - C_4$ și oxid de etilenă.

Pentru sinteza glicoleterilor s-a folosit oxid de etilenă tehnic fabricat la Combinatul petrochimic-Ploiești și alcooli tehnici, cu caracteristicile indicate în tabela 1.

Încercările de laborator s-au efectuat într-o autoclavă de laborator rotativă, cu o capacitate de 1 l, prevăzută cu încălzire electrică. Temperatura în autoclavă a fost măsurată prin intermediul unui termocuplu conectat la un potențiometru înregistrator. Autoclava a fost prevăzută cu un manometru, pentru controlul presiunii, și cu un dispozitiv pentru prelevarea probelor din faza lichidă. Amestecul de reacție a fost pregătit astfel încît cantitatea totală, indiferent de raportul molar al reactanților, să nu fie mai mare de 400 g.

În scopul micșorării erorilor determinate de pierderile necontrolate de oxid de etilenă în timpul încărcării autoclavei cu materii prime, ca urmare a tensiunii de vapori ridicate a oxidului de etilenă, s-a procedat la înfiolarea oxidului de etilenă în fiole de sticlă cîntărite în prealabil. Spargerea fiolei s-a făcut după ce autoclava a fost închisă.

La sfîrșitul reacției s-a determinat conținutul de oxid de etilenă și de apă în produsul obținut. Compoziția amestecului de reacție s-a determinat prin distilarea unei cantități de 300 g produs pe o coloană cu umplutură de sticlă.

## Influența raportului molar al reactanților

Raportul molar al reactanților influențează direct compoziția în glicoleteri și reziduu. În tabela 2 se arată

**Tabela 1**

CARACTERISTICILE MATERIILOR PRIME FOLOSITE LA SINTEZA GLICOLETERILOR

| Nr. crt. | Caracteristici | Oxid de etilenă tehnic | Alcool metilic tehnic STAS 6552-62 | Alcool etilic tehnic STAS 4523-54 | Alcool butilic tehnic STAS 903-62 |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Densitate relativă | $d_4$ = 0,896—0,898 | $d_{20}^{20}$ = 0,791—0,792 | $d_{20}^{20}$ = 0,7904 | $d_{20}^{20}$ = 0,810—0,814 |
| 2 | Apă, % gr. | 0,1 | 0,5 | 0,2 | 0,660 |
| 3 | Acetaldehidă, % gr | 0,02 | — | 0,0016 | — |
| 4 | Titru, % gr | 99,5 | — | 98,85 | — |
| 5 | Interval de distilare, °C | 90% vol. 10,2—11,2 | 99,9% vol. 64,2—65,2 | 90% vol. 78,4—78,6 | 85% vol. 114—117,5 |
| 6 | Bioxid de carbon, % gr | 0,02 | — | — | — |
| 7 | Acetonă, % gr | — | 0,003 | — | — |
| 8 | Indice de aciditate, mg KOH/g produs, % gr. | — | 0,02 | — | — |
| 9 | Reziduu la evaporare, gr/100 ml produs, % | — | 0,001 | — | 0,015 |
| 10 | Aciditate liberă ($CH_3COOH$) | — | — | — | 0,02 |

**Tabela 2**

| Materia primă de etoxilat | Exp. nr. | Temperatura, °C | Raportul molar OE/alcool corespunzător | Timpul, h | Presiune, atm | Conversia OE, % | Randamentul celosolv, % | Reziduul, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Alcoolul metilic | 1 | 220 | 1/2 | 6 | 50—60 | 92 | 63,5 | 16,33 |
| | 2 | 220 | 1/4 | 6 | 40—45 | 93,1 | 82,9 | 8,23 |
| | 3 | 220 | 1/6 | 6 | 38—42 | 97 | 86,4 | 6,23 |
| | 4 | 220 | 1/8 | 6 | 32—35 | 98 | 87,6 | 3,10 |
| | 5 | 220 | 1/10 | 6 | 32—35 | 96 | 95,7 | 1,95 |
| Alcoolul etilic | 6 | 210 | 1/2 | 6 | 30—34 | 89 | 56 | 36,8 |
| | 7 | 210 | 1/4 | 6 | 28—32 | 91 | 60,5 | 26,5 |
| | 8 | 210 | 1/6 | 6 | 28—31 | 92 | 64 | 19,8 |
| | 9 | 210 | 1/8 | 6 | 25—28 | 95 | 67,5 | 14,1 |
| | 10 | 210 | 1/10 | 6 | 25—28 | 96 | 68 | 12,9 |
| Alcoolul *n*-butilic | 11 | 220 | 1/2 | 6 | 21—35 | 76,9 | 67,9 | 7,1 |
| | 12 | 220 | 1/4 | 6 | 16—24 | 90,5 | 68,4 | 4,3 |
| | 13 | 220 | 1/6 | 6 | 15—21,5 | 90,8 | 80,5 | 2,4 |
| | 14 | 220 | 1/8 | 6 | 15—20 | 89,5 | 78,0 | 2,5 |
| | 15 | 220 | 1/10 | 6 | 12—18 | 91,2 | 78,5 | 2,3 |

**Tabela 3**

| Materia primă de etoxilat | Exp. nr. | Temperatura, °C | Raportul molar OE/alcool | Timpul, h | Presiunea atm | Conversia OE, % | Randamentul celosolv, % | Reziduul, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Alcoolul metilic | 1 | 195 | 1/6 | 6 | 38—40 | 92 | 85,8 | 3,48 |
| | 2 | 205 | 1/6 | 6 | 40—41 | 94 | 87,6 | 3,56 |
| | 3 | 215 | 1/6 | 6 | 40—45 | 95,6 | 87,1 | 4,2 |
| | 4 | 225 | 1/6 | 6 | 42—48 | 97,5 | 86,8 | 6,5 |
| Alcoolul etilic | 5 | 180 | 1/5 | 4 | 27—29 | 88,9 | 58,2 | 16,7 |
| | 6 | 195 | 1/5 | 4 | 28—30 | 92 | 64 | 16,9 |
| | 7 | 210 | 1/5 | 4 | 28—31 | 93,1 | 65,6 | 17,1 |
| | 8 | 225 | 1/5 | 4 | 29—34 | 94 | 63,1 | 19,2 |
| Alcoolul *n*-butilic | 9 | 190 | 1/4 | 6 | 11—18 | 88,6 | 75 | 3,2 |
| | 10 | 200 | 1/4 | 6 | 15—21 | 95 | 77 | 3,8 |
| | 11 | 210 | 1/4 | 6 | 15—23 | 94,2 | 62,5 | 5 |
| | 12 | 220 | 1/4 | 6 | 15—25 | 92,2 | 59 | 5,1 |

**Tabela 4**

| Materia primă de etoxilat | Exp. nr. | Timpul, h | Raportul molar OE/alcool | Temperatura, °C | Presiunea, atm | Conversia OE, % | Randamentul celosolv, % | Reziduul, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Alcoolul metilic | 1 | 3 | 1/6 | 205 | 42—45 | 90 | 85,1 | 3,20 |
| | 2 | 4,5 | 1/6 | 205 | 41—45 | 92,8 | 88,2 | 3,48 |
| | 3 | 6 | 1/6 | 205 | 40—45 | 94 | 87,6 | 3,54 |
| Alcoolul etilic | 4 | 1 | 1/5 | 210 | 28—32 | 90,2 | 56 | 19,4 |
| | 5 | 2 | 1/5 | 210 | 28—31 | 92,3 | 64 | 19,5 |
| | 6 | 4 | 1/5 | 210 | 28—30,5 | 95,2 | 69 | 19,9 |
| Alcoolul *n*-butilic | 7 | 2 | 1/4 | 220 | 21—26 | 63,6 | 51,6 | 2,7 |
| | 8 | 4 | 1/4 | 220 | 18—26 | 91,8 | 57,9 | 3,2 |
| | 9 | 6 | 1/4 | 220 | 15—26 | 94,1 | 59,7 | 4,3 |

**Tabela 5**

| Materia primă de etoxilat | Puritatea materiei prime | | Raportul molar OE/alcool | Timpul, h | Temperatura, °C | Randamentul celosolv, % | Observații |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | alcool | OE | | | | | |
| Alcool metilic | tehnic | tehnic | 1/8 | 3 | 215 | 87,8 | |
| | absolut | tehnic | 1/8 | 3 | 215 | 89 | |
| | recuperat | tehnic | 1/8 | 3 | 215 | 86,8 | Alcoolul recuperat conține 1,5% metilglicol |
| Alcool etilic | tehnic | tehnic | 1/5 | 4,5 | 190 | 64,7 | |
| | absolut | tehnic | 1/5 | 4,5 | 190 | 71,5 | |
| | recuperat | tehnic | 1/5 | 4,5 | 190 | 70,9 | Alcoolul recuperat conține 1,9% etilglicol |
| Alcool *n*-butilic | tehnic | tehnic | 1/6 | 6 | 220 | 80,4 | |
| | absolut | tehnic | 1/6 | 6 | 220 | 80,8 | |
| | recuperat | tehnic | 1/6 | 6 | 220 | 80,5 | Alcoolul recuperat conține 1% butilglicol |

variația randamentului în celosolvi, a conversiei oxidului de etilenă și a conținutului în reziduu în funcție de raportul molar al reactanților pentru glicoleterii derivați de la alcoolul metilic, etilic și *n*-butilic.

Așa cum se observă din tabela 3, creșterea raportului molar OE/alcool, corespunzător glicoleterului format, duce la mărirea randamentului în celosolv și la micșorarea cantității de reziduu, din care se

obţin prin distilare sub vid carbitolii corespunzători. Conversia oxidului de etilenă se menţine, în general, la un nivel de peste 90%.

Un randament maxim şi o conversie ridicată de obţinere a monoglicoleterilor se pot realiza la rapoarte molare OE/alcool corespunzătoare de 1/x, unde $x \geqslant 6$ la metilglicol (metilcelosolv), $x \geqslant 8$ la etilglicol (etilcelosolv) şi $x \geqslant 6$ la butilglicol (butilcelosolv).

**Influenţa temperaturii de reacţie**

Temperatura de reacţie influenţează conversia oxidului de etilenă şi implicit randamentul în celosolvi şi reziduuri.

În tabela 3 sînt redate rezultatele experienţelor efectuate pentru obţinerea celor trei glicoleteri studiaţi.

Concluzia care se desprinde din datele cuprinse în tabela 3 arată că, o dată cu creşterea temperaturii de reacţie, are loc o micşorare a randamentului în produs util, monoglicoleterul (celosolvi), o mărire a cantităţii de reziduu şi o uşoară creştere a conversiei.

**Presiunea de reacţie**

Presiunea din autoclava de reacţie este dată de suma tensiunii de vapori a celor doi reactanţi, oxidul de etilenă şi alcoolul corespunzător, la temperatura de lucru. Micşorarea presiunii în timpul reacţiei este o măsură a gradului de transformare a oxidului de etilenă, deoarece produsele formate prin reacţie au tensiunea de vapori mult mai mică decît materiile prime de la care s-a plecat.

Pe această proprietate s-au bazat şi unele măsurări cinetice efectuate în ultimii ani [21].

În figura 1 este redată grafic variaţia presiunii în timpul reacţiei de formare a glicoleterilor derivaţi de la alcoolul metilic, etilic şi *n*-butilic.

După cum se observă, presiunea cea mai mare se înregistrează la formarea metilglicolului din oxid de etilenă şi alcool metilic.

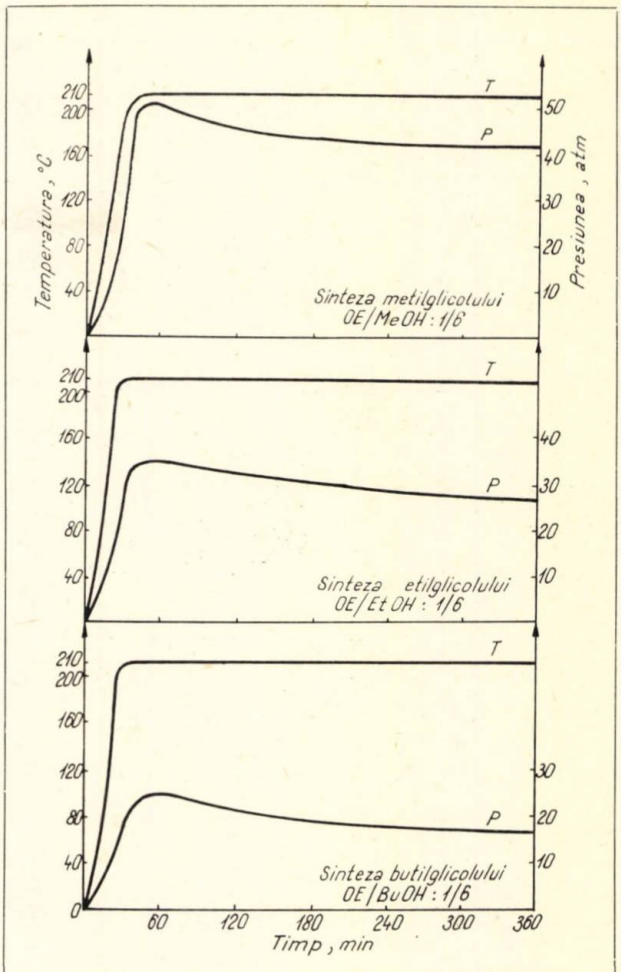



Fig. 1. Variaţia presiunii, în funcţie de temperatură şi timp de reacţie la sinteza glicoleterilor în proces necatalitic.

**Tabela 6**

| Produse de reacţie | Componentul | Intervalul de fierbere, °C | Cantitatea, % gr. | Indicele de refracţie | Observaţii |
|---|---|---|---|---|---|
| Produs obţinut la sinteza metilglicolului | Metanol | 65 | 65,85 | 1,3288<br>1,3290 | |
| | Fracţiune intermediară | 67—120 | 3,93 | 1,3290<br>1,4000 | Conţine azeotropul metilglicol-apă p.f. 99,9 |
| | Metilglicol | 123—124,5 | 26,66 | 1,4010<br>1,4025 | |
| | Reziduu | 125 | 3,56 | — | |
| Produs obţinut la sinteza etilglicolului | Etanol | 78—80 | 49,3 | 1,3640<br>1,3690 | |
| | Fracţiune intermediară | 80—130 | 5,4 | 1,3690<br>1,4060 | Conţine azeotropul etilglicol-apă şi EtOH-apă |
| | Etilglicol | 132—135 | 21,4 | 1,408 | |
| | Reziduu | 136 | 23,9 | — | |
| Produs obţinut la sinteza butilglicolului | Fracţiune intermediară | 92,2—116,5 | 0,6 | 1,3334<br>1,3345 | Conţine azeotropul *n*-butanol-apă |
| | Butanol | 116,5—118 | 63 | 1,3995<br>1,3999 | |
| | Fracţiune intermediară 2 | 118—169 | 1,6 | 1,4000<br>1,4113 | |
| | Butilglicol | 169—172 | 20 | 1,4113<br>1,4200 | |
| | Reziduu | 172 | 14,8 | — | |

Tabela 7

| Caracteristici | Metilglicol | | Etilglicol | | | Butilglicol | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | produs obținut de autori | caracteristici absolute | produși obținuți de alți autori | ASTM D 331-56 | GOST 8313–60 | produs obținut de autori | ASTM D 330 -64 |
| Culoare Hasen | 15 | — | 15 | max. 15 | — | 15 | max. 15 |
| Greutate specifică, g/cm³ $d_{20}^{20}$ | 0,965—0,966 | 0,9663 | 0,9280—0,9345$^{20}_{20}$ | 0,928—0,933$^{20}_{20}$ | 0,930—0,935$^{20}_{20}$ | 0,902—0,906 | — |
| Distilare, °C | 90% vol | 94% vol | 95% vol | 94% | 94% vol | 90% | 90% |
| | 123,5—125 | 124,5 | 128—134 | 128—134 | 128—134 | 163—173 | 166—173 |
| Indice refracție, $n_D^{20}$ | 1,4020—1,4025 | 1,4021 | 1,4071—1,4072 | — | 1,4070—1,4080 | 1,4190—1,4198 | — |
| Apă, % gr. | 0,2 | — | 0,47—0,5 | max. 0,3 | max. 0,5 | 0,2 | max. 0,3 |
| Aciditate ($CH_3COOH$) | — | — | 0,01—0,008 | max. 0,01 | max. 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| Indice de saponificare, mg KOH/g produs | — | — | 1,6 | — | max. 2,5 | — | — |

**Stabilirea timpului optim de reacție**

S-a studiat influența timpului de reacție asupra conversiei oxidului de etilenă și a randamentului în celosolv. În proces necatalitic timpul de reacție a variat între 120 și 360 min. Rezultatele experimentale sînt arătate în tabela 4.

Din analiza datelor obținute se observă că timpul de reacție influențează creșterea conversiei și a randamentului în celosolv și concomitent determină și o creștere înceată a reziduului.

Pentru a stabili influența calității alcoolului folosit asupra randamentului în celosolvi, s-au făcut comparativ o serie de sinteze folosind alcool absolut, tehnic, recuperat și rectificat. Rezultatele sînt prezentate în tabela 5.

După cum se observă din aceste date, alcoolul recuperat se comportă la condensare cu oxidul de etilenă ca și alcoolul tehnic, astfel că el poate fi întrebuințat în proces fără a mai fi necesar să fie supus unor alte operații de purificare suplimentară, costisitoare.

**Separarea produselor de reacție**

Se face prin distilare pe o coloană cu 20 de talere teoretice și se obțin fracțiuni intermediare și produse pure, prezentate în tabela 6.

Monoglicoleterii obținuți de autori sînt produse cu caracteristici similare datelor de literatură, comparabile cu produsele fabricate în alte țări.

În tabela 7 sînt expuse caracteristicile produselor obținute de autori, comparativ cu prevederile unor standarde sau prospecte.

În vederea recuperării diglicoleterilor din reziduu s-a procedat la distilarea sub vid a reziduului, obținîndu-se produse pure, ale căror caracteristici sînt redate în tabela 8.

Pe baza datelor de laborator s-a construit o instalație-pilot, pentru sinteza glicoleterilor în proces continuu necatalitic, a cărei schemă tehnologică este dată în figura 2.

Rezultatele obținute în această instalație au confirmat datele obținute în laborator.

**Concluzii**

S-a studiat în proces necatalitic obținerea glicoleterilor din oxid de etilenă și alcooli alifatici corespunzători cu $C_1 - C_4$ în fază de laborator.

Condițiile optime pentru obținerea metilcelosolvului sînt: raport molar OE/MeOH 1/6—1/10, temperatura 205—215°C, timpul de reacție 4,5—6, ore, presiunea 41—45 atm.

Condițiile optime pentru obținerea etilglicolului sînt: raportul molar OE/EtOH 1/8—1/10, temperatura 210°C, timpul de reacție 4 ore, presiunea 28—31 atm.

Condițiile optime pentru obținerea butilglicolului sînt: raportul molar OE/BuOH 1/6—1/8, temperatura 210°C, timpul de reacție 6 ore, presiunea 16—22 atm.

În procesele de sinteză necatalitică a glicoleterilor se obțin cantități mici de produse secundare.

Un dezavantaj al acestor procese îl constituie faptul că se lucrează la presiuni ridicate și, pentru a se atinge valorile optime ale conversiilor și randamentelor, este necesar un timp de reacție relativ mare.

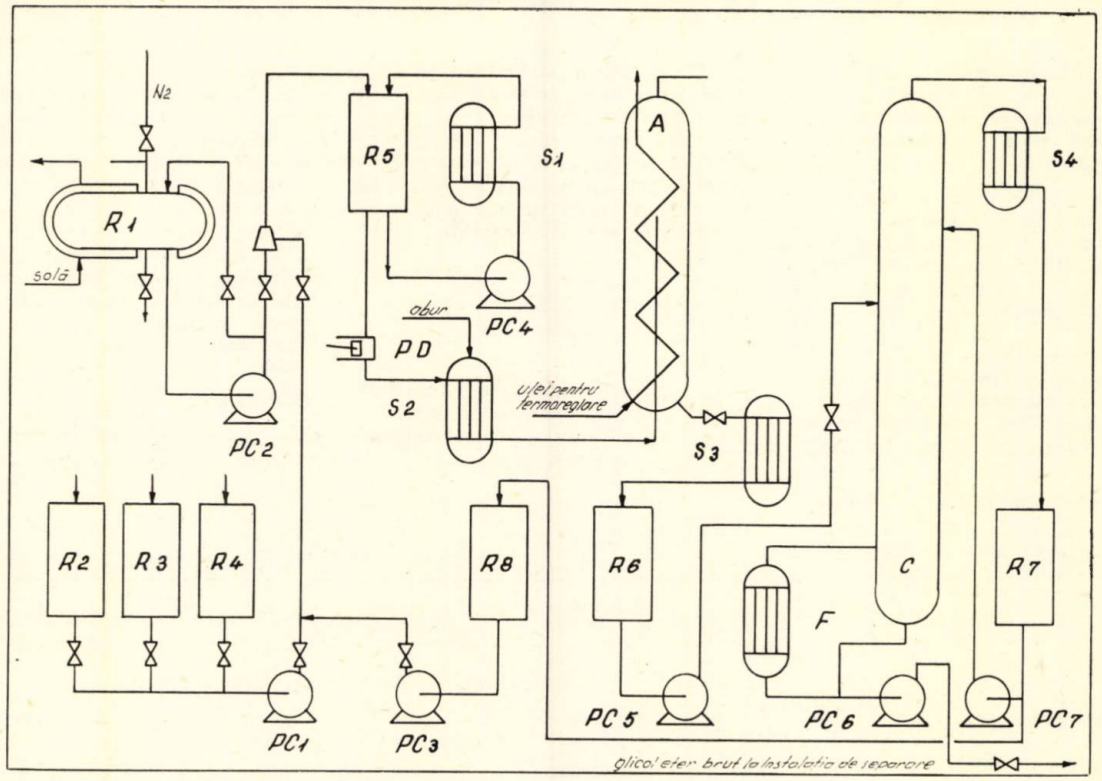



Fig. 2. Schema instalaţiei pilot pentru etoxilări în proces necatalitic:

$R_1$ — rezervor oxid de etilenă; $R_{2,3,4}$ — rezervoare de alcool; *PC* — pompe centrifuge; $R_5$ — rezervor amestec de reacţie; *S1* — schimbător de căldură: *PD* — pompă dozatoare; *S2* — schimbător de căldură; *A* — reactor pentru sinteza glicoleterilor; *S3* — răcitor produs de reacţie; *RG* — rezervor produs de reacţie; *C* — coloană de recuperare alcool; *S4* — răcitor alcool recuperat; $R_{7,8}$ — rezervor alcool recuperat; *E* — fierbător coloană.

**Tabela 8**

| Caracteristici | Metildiglicol | | Etildiglicol | | Butildiglicol | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | produs obţinut de autori | date din literatură | produs obţinut de autori | date din literatură | produs obţinut de autori | date din literatură |
| Culoare Hasen | 20 | — | 15—20 | — | 30 | — |
| Greutate specifică | 1,019—1,020 | 1,0193 | 0,990—0,993 | 0,9881—0,992 | 0,954—0,956 | 0,952 |
| Distilare, °C | 194—196 | 194,2 | 199—202 | 201,9 | — | — |
| Indice de refracţie, $n_D^{20}$ | 1,4260—1,4266 | 1,4263 | 1,427—1,428 | 1,4273 | 1,4322—1,4328 | 1,4316 |
| Aciditate exprimată în acid acetic liber | — | — | 0,02—0,04 | — | 0,22 | — |
| Apă, % gr. | — | — | 0,2—0,3 | — | — | — |

**Bibliografie**


1. Kirk, E. R. şi Othmer, F. D. Encyclopedia of Chemical Tehnology, New York **10**, ediţia a II-a 1966 p. 643—645.
2. * * * Patent Franţa nr. 697786, 1931; În: C.A. **1**, 1931 p. 2 394.
3. * * * Patent S.U.A. nr. 1976677 1934; În: C.A. **28**, 1934 p. 7 263.
4. * * * Patent Germania nr. 853487, 1952.
5. * * * Patent Germania nr. 923508, 1955, nr. 940609, 1956.
6. * * * Patent Germania nr. 1002181, 1957.
7. Peters, E. D. şi Jungnichel, J. L. În: Anal. Chem. **27**, 1955 p. 450.
8. * * * Patent Franţa nr. 722453, 1960.
9. Roznov, I. A. În: Him. i tehnologhia topliv i masel **8**, nr. 12, 1963, p. 50.
10. Tasechi Adachi. În: Kogyo Kagaku Zasshi, **66**, nr. 7, 1963, p. 941.
11. Repas, H. Stresinko, I. Rendko, T. În: Chem. Prumysl. **11**, nr. 9, 1961, p. 469—471.
12. * * * Patent Franţa nr. 1236620, 1960.
13. Gurme, Johnston, Glycols, Reinold Publ. Corp. 1953, New York.
14. Repas, R. Stresinko, I. Rendko, T. În: Chem. Prumysl. **11**, nr. 36, 1961, nr. 7 p. 345—348.
15. Leonov, M. Korsunov, I. A. În: J. Prikl. Him. **38**, nr. 6, 1955, p. 1 367.
16. * * * Patent S.U.A. nr. 1636874, 1929, 1976677, 1934.
17. Leonov, M. P. şi Korsunov I. A. În: J. Prikl. Himii, **35**, nr. 10, 1962 p. 2 324—2 327.
18. * * * Patent S.U.A. nr. 2690480, 1954.
19. * * * În: Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie, Berlin. III. 1953, p. 140.
20. Lebedev, N. N. şi Kozlov, V. M. În: Kin. i kataliz. **7**, nr. 3. 1966 p. 455.
21. Lebedev, N. N. şi Guskov, K. A. În: Kin. i kataliz. **4**, 1963, p. 1 116.

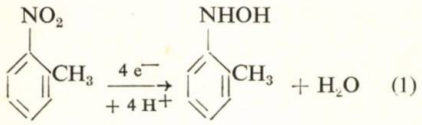
Teianu, M. Ianoş, Virginia şi Bilţu Cosma, Mihaela. **Determinarea polarografică a *o*-nitrotoluenului în *o*-toluidină şi a α-nitronaftalinei în α-naftilamina**

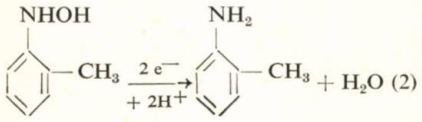
Necesitatea de a determina rapid şi precis calitatea ortotoluidinei şi a α-naftilaminei, precum şi sfîrşitul reacţiilor de reducere la fabricarea acestor substanţe, a determinat autorii să elaboreze o metodă polarografică de analiză a acestor substanţe.

Prin încercările care s-au efectuat s-a urmărit găsirea celei mai adecvate metode de lucru şi a potenţialului de semiundă la un *p*H determinat, aceste date nefiind indicate în literatură pentru produsele analizate.

I. *Determinarea o-nitrotoluenului în o-toluidină*

*Principiul metodei.* *o*-Nitrotoluenul prezintă două trepte de reducere conform reacţiilor:




Metoda polarografică propusă foloseşte numai prima treaptă de reducere. La cantităţi mici de *o*-nitrotoluen în *o*-toluidină, curentul de difuziune este proporţional cu concentraţia *o*-nitrotoluenului. Făcîndu-se încercări la valori diferite ale *p*H-ului s-a constatat că potenţialul de semiundă a *o*-nitrotoluenului se deplasează înspre valori mai negative cu creşterea *p*H-ului.

La un *p*H = 3, 7, potenţialul de semiundă a *o*-nitrotoluenului are valoarea — 0,54 V.

*Reactivi:*

1. *o*-Toluidină chimic pură, proaspăt distilată.
2. *o*-Nitrotoluen chimic pur, proaspăt distilat.
3. Soluţie de 0,1/100 nigrozină SA în acid clorhidric concentrat.

*Aparatura:*

Polarograf sistem Heyrowsky LP 55 A cu electrod picător de mercur şi casetă de înregistrare fotografică.

*Modul de lucru:*

După o serie de încercări s-au obţinut rezultate concludente la un *p*H = 3,7 în intervalul de tensiune de la 0 la — 2V. S-a folosit metoda de comparaţie cu un etalon cu conţinut cunoscut de *o*-nitrotoluen c.p. în *o*-toluidină.

După developarea hîrtiei foto se citesc înălţimile treptelor probei-etalon şi a probei de analizat, la potenţialul semiundă de —0,54 V, după metoda tangentelor. Procentul de *o*-nitrotoluen în *o*-toluidină este dat de relaţia:

$$\text{O.N.T. } \% = \frac{hp}{he} \cdot \frac{Se}{Sp} \cdot Ce,$$

unde:

hp este înălţimea treptei corespunzătoare probei de analizat;
he — înălţimea treptei corespunzătoare etalonului;
Se — sensibilitatea aparatului, folosită la polarografierea probei etalon;
Sp — sensibilitatea aparatului folosită la polarografierea probei de analizat;
Ce — conţinutul % de *o*-nitrotoluen în *o*-toluidină în proba etalon. Rezultatele obţinute sînt redate în tabela 1.

**Tabela 1**

| Nr. crt. | *o*-nitrotoluen luat în proba de analizat, % | Sensibilitatea aparatului | Înălţimea treptei polarografice, mm | *o*-nitrotoluen găsit, % | Diferenţa absolută, g |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,0773 | 1/300 | 27,3 | 0,0774 | 0,0001 |
| 2 | 0,0773 | 1/500 | 14,8 | 0,0776 | 0,0003 |
| 3 | 0,38301 | 1/1000 | 58,3 | 0,3836 | 0,0005 |
| 4 | 0,0352 | 1/300 | 12,4 | 0,03518 | 0,00004 |

**Tabela 2**

| Nr. crt. | α-nitronaftalină în proba de analizat, g | α-nitronaftalină găsită polarografic, g | Diferenţa absolută, g |
|---|---|---|---|
| 1 | 0,0111 | 0,0117 | 0,0006 |
| 2 | 0,0111 | 0,0113 | 0,0002 |
| 3 | 0,0111 | 0,0111 | — |
| 4 | 0,0039 | 0,0037 | 0,0002 |
| 5 | 0,0039 | 0,0042 | 0,0003 |
| 6 | 0,0039 | 0,00388 | 0,00002 |
| 7 | 0,0039 | 0,0034 | 0,0005 |

II. **Determinarea α-nitronaftalinei în α-naftilamină**

Principiul, modul de lucru şi citirea rezultatelor sînt identice cu cele descrise anterior. Încercările care s-au efectuat au avut ca scop găsirea unui dizolvant adecvat care să nu influenţeze polarografierea pentru α-naftilamina şi α-nitronaftalină, precum şi stabilirea unui *p*H optim şi determinarea potenţialului de semiundă al α-nitronaftalinei. S-au efectuat în total un număr de 92 încercări.

Rezultatele cele mai concludente s-au obţinut folosind ca dizolvant piridină. Potenţialul de semiundă corespunzător reducerii α-nitronaftalinei la un *p*H = 4, 2 este de — 0,258 V, determinat experimental în laborator.

Rezultatele obţinute sînt redate în tabela 2.

**CONCLUZII**

Metoda polarografică propusă de autori prezintă avantajul că durata unei analize nu depăşeşte 15 min precizia determinărilor este foarte bună, iar rezultatele sînt reproductibile.

1. Perovici, C. Introducerea în polarografie Ed. tehnică Bucureşti, 1956.
2. Novac, A. V. I., În: Collect. Czechoslov. Chem. Commun, 1939.
3. Naslam, J. Gross. În: J. Soc. Chem. Ind. 1944.
4. Alexeevschi, B. V. Golţ, R. K. şi Musmukin A. P.: În: Analiza cantitativă. Ed. tehnică, Bucureşti, 1955.
5. Teianu, M. Determinarea polarografică a conţinutului de *o*-nitrotoluen în *o*-toluidină, dosar 564/23 Colorom.
6. * * * Referat nr. 11 497 LCC, Bucureşti.
7. * * * Determinarea polarografică a nitrobenzenului în analiza, IU.Ch. D. Calcutta (ad. 30245, iul. 1963).

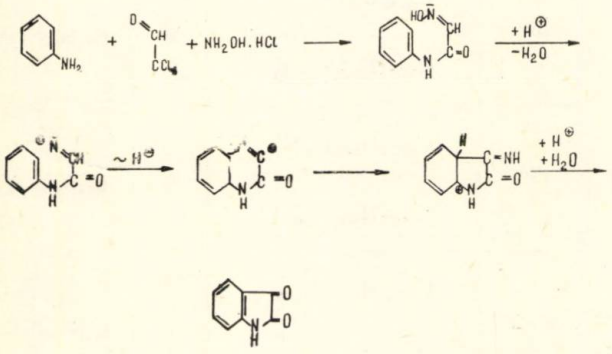
P. N. Ştefănescu

# NOI COMPUŞI DE ISATINĂ

În continuarea unor lucrări efectuate asupra derivaţilor indolici cu acţiune fiziologică [1—8], s-au sintetizat o serie de compuşi din grupa isatinei, intermediari posibili în obţinerea unor substanţe din seria triptaminei.

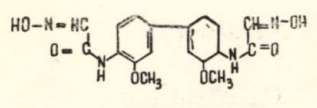
Au fost sintetizate următoarele substanţe nedescrise în literatura de specialitate: 4-carboxiizonitrozoacetanilida (I), acidul 5-isatincarboxilic (II), 6-carboxiizonitrozoacetanilida (IV), acidul 7-isatincarboxilic (V), esterul etilic al acidului 4-carboxiizonitrozo-acetanilidei (VII), esterul etilic al acidului 5-isatincarboxilic (VIII), 4-metil-5-nitroizonitrozoacetanilida (X), 5-metil-6-nitroisatina (XI), 3-nitro-6-metoxiizonitrozoacetanilida (XIII), 4-nitro-7-metoxiisatina (XIV), *p,p'*-biizonitrozoacetanilida (XVI), *o,o'*-dimetoxi-*p,p'*-biizonitrozoacetanilida (XVII) şi 7,7'-dimetoxi-5,5'-biisatina (XIX). De asemenea s-au sintetizat şi oximele compuşilor: (III), (VI), (IX), (XII), (XV) şi (XIX).

S-a folosit sinteza S a n d m e y e r [9], care prezintă avantajul unor randamente mari la ciclizare, metodă folosită şi de alţi autori [10, 11]:



S-a utilizat o variantă a acesteia, care prezintă condiţii de lucru mai blînde şi în care împiedicarea sterică nu influenţează randamentele într-o măsură prea mare. Astfel, pentru obţinerea izonitrozoacetanilidelor, s-a înlocuit soluţia apoasă de sulfat de sodiu, folosită în reţetele clasice, cu soluţie alcoolică de sulfat de amoniu [9].

În felul acesta, s-au obţinut şi alţi derivaţi sensibili la condiţii mai drastice, de exemplu *o,o'*-dimetoxi-*p,p'*-diizonitrozoacetanilida:

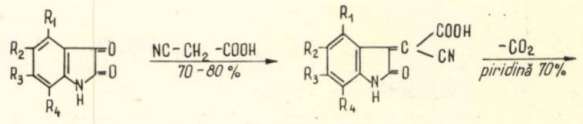


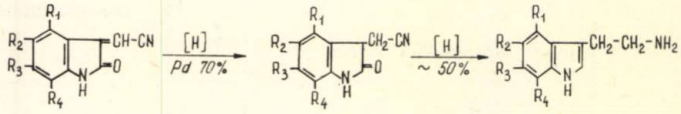
XVII

Ca agent de ciclizare s-a folosit acidul sulfuric concentrat. Folosirea acidului polifosforic, indicat de unii autori [9], duce în acest caz la randamente mult mai mici (10—26%).

Concentraţia acidului sulfuric influenţează în mod hotărîtor randamentul, cea mai indicată concentraţie pentru un randament optim fiind de 89,5%.

Isatinele preparate — (II), (V), (VIII), (XI) şi (XIV) — au fost prelucrate după o metodă indicată de Pietra [12—14] şi s-au obţinut derivaţii de triptamină respectivi:





în care:

II. $R_1 = R_3 = R_4 = H$; $R_2 = -COOH$
V. $R_1 = R_2 = R_3 = H$; $R_4 = -COOH$
VIII. $R_1 = R_3 = R_4 = H$; $R_2 = -COOC_2H_5$
XI. $R_1 = R_4 = H$; $R_2 = -CH_3$; $R_3 = -NO_2$
XIV. $R_2 = R_3 = H$; $R_1 = NO_2$; $R_4 = -OCH_3$

**Partea experimentală**

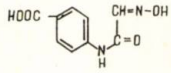
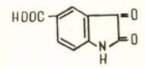
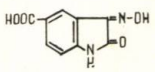
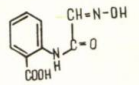
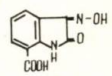
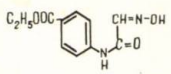
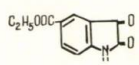
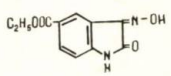
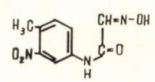
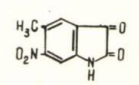
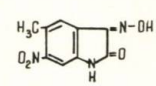
Metoda generală de preparare.

Se încălzeşte la fierbere un amestec realizat la cald, din 0,025 moli amină în 25 ml apă (sau în cazul celor insolubile, se foloseşte alcool de 50%), 4 g hidrat de cloral în 20 ml apă, 10 g clorhidrat de hidroxilamină în 20 ml apă şi 3,5 g sulfat de amoniu în 25 ml apă.

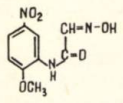
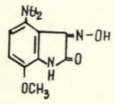
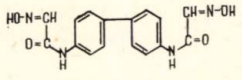
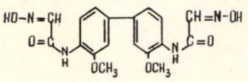
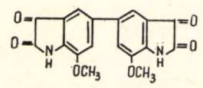
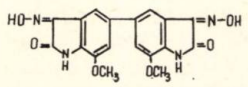
Dacă amestecarea se face la rece, amestecul de reacţie nefiind omogen, la încălzire se separă răşini şi substanţa se obţine impură. Amestecul se lasă să se răcească peste noapte, cînd cristalizează produsul. Recristalizarea se face apoi din alcool.

Ciclizarea. Izonitrozoacetanilida respectivă se adaugă în porţiuni mici şi sub continuă agitare peste o cantitate de patru ori mai mare (în volum) de acid

**Tabela 1**

| Nr. | Substanţa | Gr. mol. | Aspect | p.t., °C | Analiza elementară | Rand., % | Formula brută |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 |  4-carboxiizonitrozoacetanilidă | 208,19 | cristale lamelare cu aspect sidefat | 147 | calculat: $C_{51,92}H_{3,88}N_{13,45}$ găsit: $C_{51,45}H_{3,70}N_{13,50}$ | 81 | $C_9H_8O_2N_4$ |
| 2 |  acid 5-izatincarboxilic | 191,14 | cirstale galbene | 265—7 | $C_{56,59}H_{2,58}N_{7,32}$ $C_{56,38}H_{2,45}N_{7,40}$ | 79 | $C_9H_5NO_4$ |
| 3 |  5-carboxi-β-isatoximă | 206,26 | cristale galbene | 242 | $C_{52,44}H_{2,93}N_{13,59}$ $C_{52,31}H_{2,90}N_{13,60}$ | | $C_9H_6N_2O_4$ |
| 4 |  6-carboxiizonitrozoacetanilidă | 208,19 | cristale roz | 215 | $C_{51,92}H_{3,88}N_{13,45}$ $C_{51,65}H_{3,75}N_{13,35}$ | 49 | $C_9H_8N_2O_4$ |
| 5 | Acidul 7-isatincarboxilic | 191,14 | cristale galbene | 245 | $C_{56,59}H_{2,58}N_{7,32}$ $C_{56,40}H_{2,48}N_{7,25}$ | 90 | $C_9H_5NO_4$ |
| 6 |  7-carboxi-β-isatoxima | 206,16 | cristale galbene | 278 | $C_{52,44}H_{2,93}N_{13,59}$ $C_{52,31}H_{2,98}N_{13,65}$ | | $C_9H_6N_2O_4$ |
| 7 |  Esterul etilic al acidului 4-carboxi-izonitrozoacetanilidei | 236,23 | cristale sidefate, alb-slab-gălbui | 100 | $C_{55,93}H_{5,12}N_{11,80}$ $C_{55,7}H_{05,03}N_{11,70}$ | 80 | $C_{11}H_{12}N_2O_4$ |
| 8 |  Esterul etilic al acidului 5-isatin-carboxilic | 219,10 | cristale violete | 150 | $C_{60,27}H_{4,14}N_{6,39}$ $C_{60,27}H_{4,10}N_{6,41}$ | 75 | $C_{11}H_9NO_4$ |
| 9 |  5-carbetoxi β-isatoxima | 234,21 | cristale aciculare verzui | 208—210 | $C_{56,41}H_{4,31}N_{11,96}$ $C_{56,31}H_{4,35}N_{12,00}$ | | $C_{11}H_{10}N_2O_4$ |
| 10 |  4-metil, 5-nitroizonitrozo-acetanilida | 223,19 | cristale galbene | 117 | $C_{48,43}H_{4,06}N_{18,84}$ $C_{48,35}H_{4,00}N_{18,80}$ | 78 | $C_9H_9N_3O_4$ |
| 11 |  5-metil-6-nitroisatina | 206,16 | cristale maron | 134 | $C_{52,44}H_{2,93}N_{13,59}$ $C_{52,38}H_{2,88}N_{13,60}$ | 87 | $C_9H_6H_2O_4$ |
| 12 |  5-metil-6-nitro-β-isatoxima | 221,17 | cristale roz | 143 | $C_{48,88}H_{3,19}N_{18,99}$ $C_{48,80}H_{3,15}N_{18,95}$ | | $C_9H_7N_3O_4$ |

*(continuare)*

| Nr. | Substanţa | Gr. mol. | Aspect | p.t. °C | Analiza elementară | Rand. % | Formula brută |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 13 |  3-nitro-6-metoxiizonitrozoacetanilida | 239,19 | cristale brune | 225 | $C_{45,19}H_{3,79}N_{17,55}$ $C_{45,03}H_{3,60}N_{17,50}$ | 93 | $C_9H_9N_3O_5$ |
| 14 | 4-nitro-7-metoxiisatina | 222,16 | cristale roşii | 169 | $C_{48,66}H_{2,72}N_{12,61}$ $C_{48,55}H_{2,68}N_{12,79}$ | 84 | $C_9H_6N_2O_5$ |
| 15 |  4-nitro-7 metoxi-β-isatoxima | 237,17 | cristale brune | 215—17 | $C_{45,58}H_{2,97}N_{17,71}$ $C_{45,30}H_{2,60}N_{17,60}$ | | $C_9H_7N_3O_5$ |
| 16 |  p-p'-biizonitrozoacetanilida | 326,31 | cristale maron | 85 | $C_{58,89}H_{4,22}N_{17,13}$ $C_{58,70}H_{4,18}N_{17,20}$ | 76 | $C_{16}H_{14}N_4O_4$ |
| 17 |  o-e'-bimetoxi, p-p'-biizonitrozo-acetanilida | 386,37 | cristale maron | 85 | $C_{55,99}H_{4,69}N_{14,50}$ $C_{55,80}H_{4,50}N_{14,45}$ | | $C_{18}H_{18}N_4O_6$ |
| 18 |  7-7'-bimetoxi-5,5'-biisatina | 352,30 | cristale roşii | 216 | $C_{61,37}H_{3,43}H_{7,95}$ $C_{61,20}H_{3,35}N_{7,8}$ | 65 | $C_{18}H_{12}N_2O_6$ |
| 19 |  7,7'-bimetoxi-5,5' bi-β-isatoxima | 382,33 | cristale brune | 218—20 | $C_{56,55}H_{3,69}N_{14,65}$ $C_{56,38}H_{3,60}N_{14,70}$ | | $C_{18}H_{14}N_4O_6$ |

sulfuric de 89,5%, care este încălzit în prealabil la 70—72°C. În timpul acestei operaţii, care durează circa 5—10 min, temperatura trebuie să rămînă la 75—78°C. Reacţia este exotermă; după ce se termină adăugarea, se menţine amestecul încă 5 min. la 75—78°C, apoi se răceşte şi se toarnă sub agitare peste gheaţă. Se filtrează după 30 min şi se spală cu apă pînă la reacţie roz faţă de hîrtia de Congo. Produsul uscat se recristalizează din acetonă.

În tabela 1 sînt redate substanţele obţinute. Oximele au fost preparate prin tratare cu clorhidrat de hidroxilamină în soluţie alcoolică, la cald.


**Bibliografie**

1. Ştefănescu, N. P. În: Stud. cerc. fiziol., nr. 13, 1968, p. 63.
2. Ştefănescu, N. P. În: Rev. Chim. nr. 8, 1968, p. 444.
3. Ştefănescu, N. P. În: Rev. Chim. nr. 11, 1968, p. 639.
4. Ştefănescu, N. P. În: Rev. Chim. nr. 2, 1969, p. 65.
5. Ştefănescu, N. P. Brevet R.S.R. 54 982.
6. Ştefănescu, N. P., Brevet R.S.R. 53 449.
7. Ştefănescu, N. P. şi Stoenescu, Despre acţiunea serotoninei şi a unor derivaţi sintetici; masa rotundă „Serotonina" din cadrul Academiei R.S.R. din 26 mai 1967.
8. Ştefănescu, N. P. Teză de doctorat, Iaşi, 1968.
9. Răileanu, D. şi Neniţescu, C. D., În: Stud. cerc. chim., nr. 1, 1963, p. 19.
10. Piozzi, F. şi Favini, C. Atti Accad. naz. Lincei, Rend. Classe sci, fis mat. i nat., nr. 18, 1955, p. 647.
11. *** Organicum-organisch chemischesgrundpraktikum Berlin, 1962, p. 620.
12. Pietra, S. Il Farmaco, Ed. Sci., nr. 13, 1958, p. 75.
13. Pietra, S. şi Tarcovi, G. Il Farmaco, Ed. Sci., nr. 12, 1964, p. 946.
14. Pietra, S. şi Tarconi, G. Il Farmaco, Ed. Sci., nr. 16, 1961, p. 483.

# Cronică

## DIN ACTIVITATEA CNIT

Comisia de specialitate de chimizare a agriculturii din cadrul secției de chimie CNIT a organizat un ciclu de dezbateri tehnice pe probleme concrete și deschise ce se pun fabricației și folosirii produselor chimice necesare agriculturii.

Prima dezbatere ținută în ziua de 4 aprilie 1969 a discutat cîteva aspecte economice ce se pun atît în industrie, cît și în sectorul agricol privind îngrășămintele chimice. Primul referat ținut de ing. Valeria Ionescu din cadrul Consiliului Superior al Agriculturii s-a ocupat cu cîteva aspecte privind *eficiența economică a îngrășămintelor chimice* în agricultura țării noastre. Au fost prezentate experiențele efectuate pe timp îndelungat și rezultatele obținute prin aplicarea îngrășămintelor în marea producție agricolă, care au arătat că, în condițiile țării noastre, îngrășămintele chimice dau sporuri substanțiale de producție la marea majoritate a culturilor agricole.

Au fost analizate dozele de îngrășăminte ce au fost aplicate în experiențe la Stația experimentală — Fundulea între anii 1962 și 1966, concluzia fiind că dozele mari apar nerentabile la culturile de grîu deoarece venitul pe hectar scade. Din exemplele date a reieșit că eficiența aplicării îngrășămintelor chimice depinde de o serie de factori, ca: planta la care s-a aplicat, capacitatea de valorificare a îngrășămintelor de către soiurile și hibrizii folosiți, locul în asolament, tipul de sol și zonele climatice. De asemenea s-a arătat că în condiții de irigare se obțin sporuri diferite și mult mai mari.

Rămîne ca o problemă deschisă corelarea justă a prețurilor pentru ca unitățile agricole să fie interesate să folosească dozele necesare de îngrășăminte.

Dr. ing. N. Brașoveanu de la Institutul de Economie Agrară a prezentat cîteva elemente de apreciere a eficienței economice a îngrășămintelor chimice, scoțînd în relief că indicatorii folosiți în acest scop trebuie să țină seama atît de valoarea maximă a sporului de producție, cît și de venitul mediu la hectar. Acesta din urmă poate fi considerat pe deplin funcțional întrucît el exprimă eficiența îngrășămintelor la nivelul maximului de intensivitate a folosirii lor. El reflectă în medie pe unitatea de suprafață — masa de venit net care se poate obține cu o cantitate de îngrășăminte dată.

Ing. M. Boerescu (IPRAN) a analizat stadiul și perspectivele producției de îngrășăminte din țara noastră, prin prizma introducerii tehnologiilor noi și a reducerii prețului de cost. Prezentarea și-a propus să marcheze cîteva aspecte actuale a orientării raționale a producției de îngrășăminte, care solicită eforturi de investiții deosebit de mari. Astfel, viitoarele unități de îngrășăminte ce urmează a se construi trebuie să fie dotate cu instalații de mare capacitate, cu tehnologii moderne asigurînd prețuri de cost scăzute. De asemenea, se preconizează introducerea amoniacului anhidru ca îngrășămînt direct și introducerea de sortimente de îngrășăminte determinate de natura solului și de cerințele agriculturii.

Au luat cuvîntul un număr mare de participanți care au ridicat probleme legate de tema dezbaterii. Astfel, ing. I. Hudea (IPRAN) a subliniat necesitatea unui sistem unitar de indicatori pentru ca analizele care se fac să nu fie influențate de factori subiectivi departamentali și care să permită o interpretare complexă obiectivă în vederea stabilirii, pentru studiile privind perspectiva, a sortimentelor și profilelor optime cu eficiență economică maximă atît pe plan intern (utilizarea în agricultură), cît și extern (livrarea la export) s-a apelat la stabilirea unor modele matematice.

Dr. C. Boeriu (M.I.Ch.) a vorbit despre avantajele prezentate de analiza corelației între cantitățile de îngrășăminte administrate și sporul de producție cerealieră obținută prin modelarea matematică. Rezultatele acestor analize concordă cu recoltele practic obținute.

Ing. I. Deleanu (I.G.S.) a subliniat importanța economică a asigurării cu îngrășăminte în vederea ridicării nivelului de trai, în acest context a atras atenția asupra tehnologiilor moderne eficace, a instalațiilor de mare capacitate în stare să asigure un preț de cost cît mai redus. A recomandat efectuarea unei analize economice detaliate a problemei privind eficiența exportului de îngrășăminte comparativ cu exportul sporului de producție cerealieră, ce se poate obține prin administrarea acestor îngrășăminte.

Dr. Gr. Coculescu (I.C.C.A.) a prezentat modul sistematic de urmărire în timp a eficienței îngrășămintelor la cele 37 de stații experimentale însumînd aproape 3 000 hectare și studiile efectuate pentru stabilirea relației între structura chimică și condițiile vegetale.

Președintele secției de agricultură, Dr. ing. N. Sarpe (C.S.A.) a relevat unele aspecte privind importanța îngrășămintelor chimice în agrotehnica modernă. Ing. A. Constantinescu (M.I.Ch.) evidențiind activitatea cu mare tradiție a comisiei, a insistat asupra importanței schimbului de informări între producător și beneficiar. Arătînd existența în circulație a unor materiale documentare tehnic depășite a propus o reactualizare a acestora prin publicarea informațiilor recente. În încheierea dezbaterii ing. S. Benari, președintele comisiei a mulțumit participanților pentru menținerea interesului manifestat în cursul celor 14 ani de activitate exprimîndu-și speranța că acest ciclu de dezbateri va contribui la menținerea contactului permanent.

★

Între 10 și 13 iunie 1969 va avea loc la Madrid (Spania), cea de a 49-a Manifestare a Federației europene de coroziune. Cea de a 2-a *adunare generală a CENIM* (Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas).

Partea I: Ședințe plenare la tema „Cercetarea tehnică în industria metalurgică".

Partea a II-a: Prezentarea și discuțiile conferințelor:
— Siderurgie. Prepararea minereurilor de fier și producerea fierului și oțelului.
— Prepararea minereurilor, topirea și rafinarea metalelor neferoase.
— Turnarea, formarea și tratamente termice.
— Proprietățile metalelor și procedee de încercare.
— Sudura.
— Procese de coroziune și protecție anticorosivă.

★

Între 7 și 14 septembrie 1969 va avea loc la Amsterdam (Olanda), cel de al 4-lea Congres și a 50-a Manifestare a Federației europene de coroziune, *„Al IV-lea Congres internațional de Coroziune metalică"*, concomitent cu *„Al IV-lea Congres al Federației europene de coroziune"*.
Congresul cuprinde șapte conferințe plenare cu temele:

— J. Bernard (Paris) „Cercetări asupra sulfurării metalelor, în special după procedeul Leed (difracția cu electroni de energie joasă".

— R. W. Stachle (Columbus, Ohio): „Noi aspecte ale „stress corrosion".

— J. E. O. Mayne (Cambridge) „Protecția contra coroziunii prin straturi metalice și nemetalice".

— N. D. Tomashov (Moscova): „Metode electrochimice de protecție contra coroziunii".

— H. Koelbel (Berlin): „Aspecte economice de protecție contra coroziunii".

— E. C. Potter (Marlow): „Coroziunea și protecția conductelor subterane".

— V. Romanovski (Paris): „Coroziunea produsă de apele de mare și reziduale".

Alte 138 comunicări se referă atît la:

— procese de coroziune: influențe mecanice (21 comunicări), influențe ale radiațiilor (3 comunicări), oxidări la temperaturi ridicate (27 comunicări), coroziune atmosferică (7 comunicări), influența microstructurii (7 comunicări), coroziune în diferite medii (15 comunicări);

— protecția contra coroziunii: inhibitori (9 comunicări), pasivizare și protecția anodică (19 comunicări), protecția catodică (4 comunicări), straturi nemetalice (5 comunicări), straturi metalice (5 comunicări), diverse (6 comunicări).

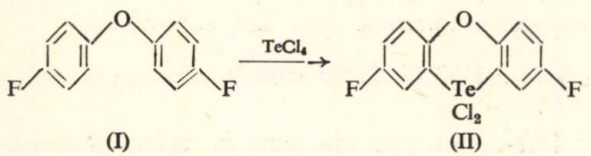
Congresul combinat este organizat de „Nederlands Corrosie Centrumm" în colaborarea cu alte societăți membre ale Federației europene de coroziune. Secretariat. Postbus 7205, Amsterdam, Olanda. Limbile congresului: engleza și franceza.

G. Vasiliu şi A. Gioabă

# CHIMIA FENOXATELURINEI. SINTEZA UNOR 2,8-DIFLUOR-FENOXATELURINE

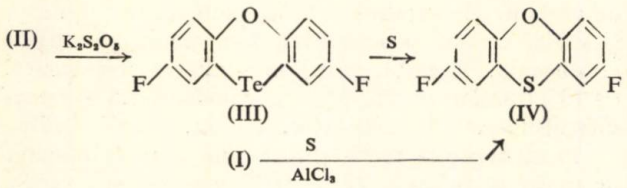
În continuarea unor lucrări [1, 2] privind obţinerea derivaţilor disubstituiţi ai fenoxatelurinei şi studiului proprietăţilor acestora, în prezenta lucrare se descrie sinteza 2,8-difluorfenoxatelurinei (III).

Pentru obţinerea acestui compus, s-a extins reacţia Drew [3] asupra 4,4'-difluordifenileterului (I). Ciclizarea a decurs normal, cu formarea 2,8-difluorfenoxatelurin-10,10-diclorurii (II):




(I) (II)

Pentru dovedirea structurii compusului (II), acesta a fost redus la 2,8-difluorfenoxatelurină (III), care în reacţie cu sulf elementar se transformă în 2,8-difluorfenoxatiină (IV). Punctul de topire mixt, cu o probă similară preparată prin extinderea reacţiei Ferrario asupra compusului (I), nu dă depresiune. Totodată, spectrele I.R. ale compusului (IV), preparat pe cele două căi, sînt superpozabile.

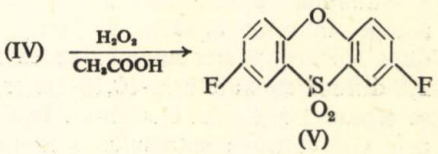


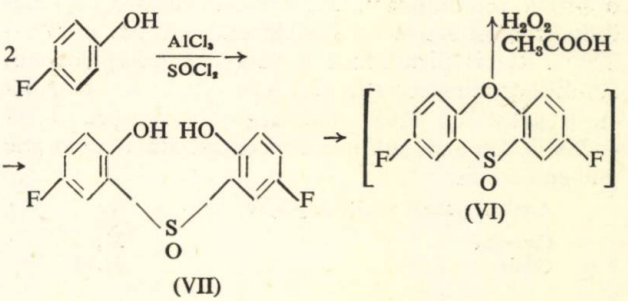

În fenoxatelurina nesubstituită, la 760 $cm^{-1}$ apare o bandă foarte intensă, care poate fi uşor atribuită vibraţiei de deformare în afara planului, a celor patru atomi de hidrogen învecinaţi. În fenoxatelurinele 2,8-disubstituite, această bandă dispare, apărînd o absorbţie intensă la 820 $cm^{-1}$, pe care o atribuim vibraţiei de deformare a planului celor doi atomi de hidrogen învecinaţi din poziţiile 3 şi 4.

De menţionat este faptul că 4,4'-difluordifenileterul se comportă normal în cazul reacţiei Ferrario spre deosebire de 4,4'-diclordifenileter [2], care în aceleaşi condiţii, nu duce la un produs unitar, şi anume la 2,8 — diclorfenoxatiina corespunzătoare.

Tot în sprijinul structurii ciclice a 2,8-difluorfenoxatelurin-10, 10-diclorurii prezentate pledează reacţia de oxidare a compusului (IV), cu obţinerea 2,8-difluorfenoxatiin-10, 10-dioxidului (V). Nici aceasta nu a dat o depresiune a punctului mixt de topire, cu o probă similară preparată prin ciclizarea 2,2'-dihidroxi-5,5'-difluordifenilsulfoxidului (VII) la 2,8-difluorfenoxatiin-10-oxidul (VI), urmată de oxidare.

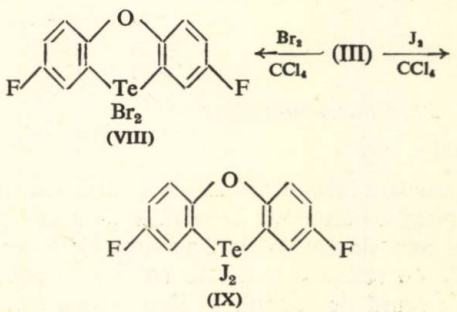
Spectrele I.R. sînt superpozabile.




Compuşii (VI) şi (VII) au fost sintetizaţi prin extinderea unei metode aplicate de Hildich şi Smiles [4] la obţinerea altor derivaţi 2,8-disubstituiţi din clasa fenoxatiinei.

2,8-Difluorfenoxatelurina tratată cu brom sau iod în tetraclorură de carbon anhidră conduce cu randamente foarte bune la 2,8 — difluorfenoxatelurin — 10,10-dibromură (VIII), de culoare galben-închis, şi respectiv 2,8-difluorfenoxatelurin-10, 10-diiodură (IX), de culoare roşie-vişinie:




În cazul derivaţilor (II), (VIII) şi (IX) se observă o variaţie a culorii, în sensul accentuării efectului

batocrom, cu creşterea greutăţii atomice a halogenilor legaţi de atomul de telur.

**Partea experimentală**

Prepararea 4,4'-difluordifenileterului (I) s-a făcut din *p*-fluorfenolat de potasiu şi *p*-fluorbrombenzen, după indicaţii din literatura de specialitate [5].

*Sinteza 2,8-difluorfenoxatelurin-10,10-diclorurii (II)*

Într-un balon de 100 ml, cu două gîturi, prevăzut cu termometru şi refrigerent ascendent (cu tub de clorură de calciu), se introduc 30 g 4,4'-difluordifenileter şi 36 g tetraclorură de telur, după ce în prealabil a fost îndepărtat aerul cu un curent de metan purificat.

Încălzind în mod progresiv pe baia de ulei, sub agitare ocazională timp de 7 ore, temperatura s-a ridicat pînă la 230°C (la 130—135°C începe o slabă degajare de acid clorhidric şi devine abundentă în jur de 170°C). După acest timp, degajarea de acid clorhidric se diminuează, iar pe porţiunea superioară a balonului se solidifică o parte a produsului de reacţie, în urma agitării. Se lasă să se răcească, şi după spălare cu eter anhidru se extrage cu acetonă 2,8-difluorfenoxatelurin-10,10-diclorură la cald şi se separă 1,5 g telur elementar. Din produsul izolat, prin concentrarea extrasului acetonic, rezultă, după o primă recristalizare, 21g (randament 37,07%) 2,8-difluorfenoxatelurin-10,10-diclorură, cu p.t. = 276—279°C. Recristalizată încă o dată din acelaşi solvent, 2,8-difluor-fenoxatelurin-10,10-diclorura se prezintă ca o substanţă albă, microcristalină, cu p.t. = 287—288°C. Cu acid sulfuric concentrat dă o coloraţie galben-deschis.

| Analiza pentru $C_{12}H_6OF_2Cl_2Te$ | Te, % |
|---|---|
| Calculat | 31,68 |
| Găsit | 31,78 |

*Sinteza 2,8-difluorfenoxatelurinei (III)*

Într-un pahar de 500 ml răcit în exterior cu gheaţă se suspendă 15,5 g 2,8-difluorfenoxatelurin-10,10-diclorură în 200 ml apă şi se adaugă în porţiuni mici 22 g metabisulfit de potasiu, în timp de două ore. Ţinut încă cinci ore la rece şi sub agitare ocazională, apoi filtrat, spălat cu apă şi uscat, se obţin 12 g (randament 93,97%) produs brut, galben-verzui.

Prin recristalizare din benzen, rezultă microcristale de culoare galben-deschis, cu p.t. = 156—157°C. Cu acid sulfuric concentrat, dă o coloraţie violetă.

| Analiza pentru $C_{12}H_6OF_2Te$ | *C* % | *H* % | *Te* % |
|---|---|---|---|
| Calculat | 43,44 | 1,82 | 38,45 |
| Găsit | 43,05 | 1,98 | 38,86 |

*Sinteza 2,8-difluorfenoxatiinei (IV)*

Metoda A

Un amestec format din 25 g 4,4'-difluordifenileter, 5,9 g clorură de aluminiu anhidră şi 2,8 g sulf se încălzeşte pe baia de apă la fierbere timp de 8 ore într-o instalaţie cu reflux (capacitate 100 ml, prevăzută cu tub de clorură de calciu), agitînd ocazional.

Reacţia are loc cu degajare de hidrogen sulfurat. Complexul format se descompune cu apă şi se extrage cu eter. Extrasul eteric spălat cu apă şi soluţie de carbonat de sodiu, se usucă pe carbonat de sodiu anhidru. Prin evaporarea eterului, se depun 7,7 g (randament 26,88%) produs brut, care, după două recristalizări din etanol, formează cristale alb-gălbui, cu p.t. = 102—104°C.

2,8-Difluorfenoxatiina dă cu acidul sulfuric concentrat o coloraţie albastră.

| Analiza pentru $C_{12}H_6OF_2S$ | *S*, % |
|---|---|
| Calculat | 13,57 |
| Găsit | 13,22 |

Metoda B

Într-o instalaţie cu reflux, cu o capacitate de 25 ml, se încălzesc pe baia de aer, într-un curent de gaz metan, 4 g 2,8-difluorfenoxatelurină şi 0,7 g sulf. După 30 min de încălzire, timp în care se separă o cantitate importantă de telur din amestecul de reacţie, se întrerupe încălzirea. Se obţin 2,7 g (randament 91,21%) produs brut, care prin cristalizare fracţionată din benzină de extracţie şi două recristalizări din etanol dă 2 g 2,8-difluorfenoxatiină, de culoare alb-gălbuie, cu p.t. = 102—104°C. Cu acidul sulfuric concentrat dă o coloraţie albastră. Punctul mixt de topire cu substanţa preparată prin metoda A nu dă depresiune. Spectrele I.R. sînt superpozabile.

*Sinteza 2,2'-dihidroxi-5,5'-difluordifenilsulfoxidului (VII)*

Într-o instalaţie prevăzută cu agitare mecanică, pîlnie de picurare şi refrigerent ascendent (cu tub de clorură de calciu) se introduc 40 g *p*-fluorfenol şi 100 ml sulfură de carbon anhidră. Soluţiei formate i se adaugă, la temperatura camerei, sub agitare, 26 g clorură de aluminiu anhidră. După o oră, timp în care trebuie să stea la gheaţă, se adaugă încet, prin picurare, 35 g clorură de tionil. Agitarea se mai continuă încă 3 ore la rece şi se lasă peste noapte, pe fundul balonului, formîndu-se un produs vîscos. Prin îndepărtarea prealabilă a stratului de sulfură de carbon, complexul este descompus apoi cu gheaţă şi spălat cu apă şi acid clorhidric, rezultînd o pastă consistentă. Aceasta, prin recristalizare din etanol, dă 13 g (randament 26,96% 2,2'-dihidroxi-5,5'-difluordifenilsulfoxid, cristale albe, cu p.t. = 187—197°C.

Printr-o nouă recristalizare din etanol, punctul de topire se ridică la 201—202°C (cu descompunere).

| Analiza pentru $C_{12}H_8O_3F_2S$ | S, % |
|---|---|
| Calculat | 11,86 |
| Găsit | 11,53 |

*Sinteza 2,8-difluorfenoxatiin-10-oxidului (VI)*

Un amestec de 4 g compus (VII) şi 50 ml acid sulfuric concentrat se triturează la rece (gheaţă) timp de o oră, apoi este lăsat în repaus încă 4 ore la temperatura camerei. Turnat peste gheaţă în jet subţire, depune un precipitat alb-cenuşiu.

Acesta, după filtrare şi spălare cu multă apă, se introduce într-o soluţie ce conţine 20 g hidroxid de sodiu, 250 ml apă şi 25 ml etanol. Peste 16 ore se filtrează, se spală cu apă şi o cantitate mică de etanol. Uscat la aer, rezultă 2 g produs cenuşiu, care recristalizat din etanol-apă se topeşte la 105—108°C. Fără altă purificare, produsul (amestec de 2,8-difluor-

fenoxatiin-10-oxid și 2,8-difluorfenoxatiină) este oxidat la 10,10-dioxidul corespunzător.

2,8-Difluorfenoxatiin-10-oxidul în stare pură a fost preparat prin oxidarea a 0,2 g 2,8-difluorfenoxatiinei cu 2 ml amestec de acid azotic concentrat, acid acetic și apă (5:5,6:1), încălzind 15 min și lăsînd peste noapte. Precipitat cu apă, filtrat, spălat cu apă și uscat, dă 0,15 g (randament 71,42%) produs brut, pîslos, de culoare albă, cu p.t. = 148—150°C. Recristalizat din etanol-apă, p.t. = 149—151°C.

| Analiza pentru $C_{12}H_6O_2F_2S$ | S, % |
|---|---|
| Calculat | 12,71 |
| Găsit | 12,98 |

Spectrul I.R. (KBr) $\nu$ SO = 1 050 $cm^{-1}$.

*Sinteza 2,8-difluorfenoxatiin-10,10-dioxidului (V)*

Metoda a

Într-o instalație cu reflux (capacitate 25 ml) se introduc 1 g din produsul (VI) (ca amestec), 17 ml acid acetic glacial și 10 ml apă oxigenată 30%. Din soluția formată, încălzită cu grijă 1,5 ore, separă prin răcire 0,7 g 2,8-difluorfenoxatiin-10, 10-dioxid. Recristalizat din acid acetic-apă se prezintă sub formă de foițe sidefii, cu p.t. = 170—171°C.

Metoda b

În condițiile reacției de la metoda „a", din 0,25 g 2,8-difluorfenoxatiină (preparată prin metoda A sau B), 1,87 ml acid acetic glacial și 0,62 ml apă oxigenată 30% se obțin 0,2 g (randament 58,82%) 2,8-difluorfenoxatiin-10,10-dioxid, cu p.t. = 168—170°C. Recristalizat din etanol, rezultă foițe albe sidefii, cu p.t. = 170—172°C.

Punctul mixt de topire al substanței preparate prin metodele „a" și „b" nu dă depresiune, iar spectrele I.R. sînt superpozabile.

Examinarea spectrelor I.R. (KBr) arată prezența frecvenței caracteristice a fenoxatiin-10, 10-dioxizilor [6].

| Analiza pentru $C_{12}H_6O_3F_2S$ | S, % |
|---|---|
| Calculat | 11,95 |
| Găsit | 11,50 |

Spectrul IR (KBr) $\delta$ $SO_2$ = 560; 580 $cm^{-1}$; $\nu_s SO_2$ = 1165 $cm^{-1}$; $\nu_{as}$ = 1 280; 1 320 $cm^{-1}$.

*Sinteza 2,8-difluorfenoxatelurin-10,10-dibromurii (VIII)*

Prin adăugarea în porțiuni mici, sub agitare, a unei soluții ce conține, 0,3 ml brom în 30 ml tetraclorură de carbon anhidră, peste 2 g 2,8-difluorfenoxatelurină dizolvată în 70 ml tetraclorură de carbon la temperatura camerei, precipită instantaneu un produs galben amorf. Acesta, filtrat, spălat cu același solvent și uscat, cîntărește 2,7 g (randament 91,21%) avînd p.t. = 295°C.

Recristalizat din acetonă anhidră, se prezintă sub forma unui produs microcristalin, galben-deschis, cu p.t. = 312—313°C (descompunere).

Cu acid sulfuric concentrat dă o coloratie galben-deschisă.

| Analiza pentru $C_{12}H_6OF_2Br_2Te$ | Te, % |
|---|---|
| Calculat | 25,95 |
| Găsit | 25,57 |

*Sinteza 2,8-difluorfenoxatelurin-10,10-diiodurii (IX)*

Peste o soluție de 2 g 2,8-difluorfenoxatelurină în 70 ml tetraclorură de carbon anhidră, se adaugă, în porțiuni mici, sub agitare, la temperatura camerei, o soluție de 1,5 g iod în 200 ml tetraclorură de carbon. Reacția are loc instantaneu, cu formarea unui precipitat amorf, cărămiziu.

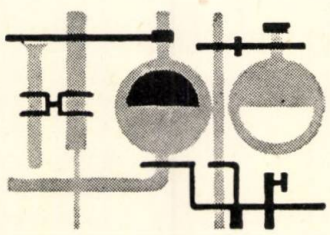
Agitînd cu bagheta încă 15 min, după terminarea adăugării, precipitatul este filtrat, spălat cu tetraclorură de carbon anhidră și uscat, obținîndu-se 3 g (randament 85,22%) produs brut. Recristalizat din acetonă anhidră, se prezintă sub formă de cristale roșii-vișinii strălucitoare, cu p.t. = 266—267°C (cu descompunere).

Cu acidul sulfuric concentrat, apare o coloratie galben-portocalie.

| Analiza pentru $C_{12}H_6OF_2J_2Te$ | Te, % |
|---|---|
| Calculat | 21,79 |
| Găsit | 21,25 |

**Bibliografie**


1. Gioabă, A. și Vasiliu, G. În: Ann. Univ. București, Seria St. Nat. Chimie XV, 1966, p. 89—92.
2. Vasiliu, G. și Gioabă, A. În: Rev. Chim. 19, nr. 5, 1968, p. 253—255.
3. Drew, H. D. K. În: J. Chem. Soc., 1926, p. 223.
4. Hilditch, T. P. și Smiles, S. În: J. Chem. Soc., 99, 1911, p. 973.
5. Nelson, J. L. și Sutton, E. L. În: J. Amer. Chem. Soc., 70, 1948, p. 1 564.
6. Mantsch, H. și Maior, O. În: Studii și cercetări chimice, Academia Republicii Socialiste România, 13, 1965, p. 1 243.

# BREVETE

Înregistrat: 20.04.1966
Publicat: 26.02.68

## BREVET nr. 50165

### Procedeu de obținere a îngrășămintelor azotoase lichide

Autori: ing. Eugenia Tonca
ing. Mihai Cocan
ing. Eugen Teodoru
Alexandea Adriana Corina

Invenția se referă la un procedeu de obținere a îngrășămintelor azotoase lichide din produse intermediare de la sinteza ureei.

Prezenta invenție înlătură dezavantajele procedeelor cunoscute, care folosesc azotat de amoniu și uree ca produse finite, lărgind în același timp gama îngrășămintelor azotoase, lichide, obținute din soluțiile brute de la sinteza ureei. Procedeul constă în aceea că amestecului brut rezultat, după destinderea produsului din coloana de sinteză a ureei, i se adaugă apă, soluții apoase de azotat de amoniu și soluții apoase de azotat de amoniu și amoniac. În locul amestecului brut se poate folosi soluția mamă obținută în procedeele cu recirculare totală a gazelor la separarea ureei prin cristalizare, înainte sau după absorbția bioxidului de carbon și amoniacului, rezultate la destinderea soluției brute.

Procedeul descris prezintă următoarele avantaje:

— folosește soluții diluate rezultate în faze intermediare la fabricarea ureei și azotatului de amoniu;

— duce la obținerea unor soluții cu tensiune de vapori coborîtă și cu temperaturi joase de cristalizare.

Înregistrat: 02.06.65
Publicat: 21.02.68

## BREVET nr. 50057

### Procedeu de obținere a derivatelor N-aminometilați ai tetraciclinei

Autori: ing. Mariana Ionescu
chim. Carol Stumer

Invenția se referă la un procedeu de obținere a derivaților N-aminometilați ai tetraciclinei pornind de la tetraciclină hexahidrat.

Procedeele cunoscute folosesc drept materie primă tetraciclină anhidră, iar ca solvenți, alcooli alifatici sau halogenuri organice.

Aceste procedee prezintă dezavantajul că impun anhidrizarea tetraciclinei, operație însoțită de pierderi de tetraciclină și duc la randamente de transaminometilare de numai 60—70%.

Procedeul, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate prin aceea că reacția de transaminometilare se efectuează în mediu de alcool izopropilic între compușii aminometilați și tetraciclină, stabilizarea produselor finite făcîndu-se prin spălări cu soluții diluate de acid citric și alcool izopropilic.

Aplicarea invenției prezintă următoarele avantaje:

— permite utilizarea tetraciclinei cu un conținut de circa 18% apă;

— permite obținerea randamentelor de peste 90%.

Înregistrat: 04.05.69
Publicat: 18.01.68

## BREVET nr. 49208

### Procedeu de obținere a eritromicinei

Autor: ing. Nicon Hodorogea

Invenția se referă la un procedeu de biosinteză a eritromicinei, produsă de tulpinele de Streptomyces erythreus, în scopul obținerii unei producții mărite de eritromicină, folosind noi surse nutritive, precum și proporții optime de surse de azot, glucide și microelemente, în compoziția mediilor de cultură a ciupercii.

De asemenea, în cadrul invenției se stabilesc curbele optime de temperatură, presiune și aerație în procesul de biosinteză a antibioticului.

Procedeul de obținere a eritromicinei folosește drept mediu de cultură un mediu compus din 0,4—0,6% extract de porumb; 1% porumb măcinat; 2% făină de soia; 0,1—0,25% făină de mazăre; 0,1—0,25% făină de fasole comună; 2,5—4,5% glucoză tehnică; 0,15—0,25% melasă de sfeclă; 1—1,5% amidon de cartofi tehnic; 0,05—0,1% sulfat de amoniu; 0,002—0,004% sulfat de magneziu; 0,0005—0,001% sulfat de mangan; 0,0005—0,001% sulfat de zinc; 0,5% clorură de sodiu; 0,7% carbonat de calciu; 0,5—0,6% propanol și 0,2% prepararea mediului decurgînd în modul cunoscut, cu introducerea propanolului după prepararea mediului, înainte de sterilizare.

Temperatura mediului se scade de la începutul pînă la sfîrșitul procesului, cu două grade și jumătate — adică de la 31,5 pînă la 29°C, presiunea este coborîtă de la o atmosferă la 0,3—0,4 atmosfere, iar cantitatea de aer pe litru de mediu și minut este crescută treptat în interval de 96 de ore de la 0,45 litri la 1,4 litri, apoi este scăzută spre sfîrșitul procesului de fermentație pînă la 0,8—0,9 litri aer pe litru de mediu și minut.

Invenția prezintă avantajul că realizează la sfîrșitul procesului de fermentare între 1 800—2 200 u.i./ml, folosind în compoziția mediului substanțe ușor accesibile.

N. Anghelescu

# UNELE ASPECTE ALE SINTEZEI INSECTICIDULUI ORGANO-FOSFORIC „ETION"

În ţara noastră, experimentarea produsului etion, cunoscut pe plan mondial sub denumirea de Diethion, Methion, Ethilon, Tenation, contribuie la lărgirea sortimentului de insecticide, alături de celelalte produse organofosforice existente de tip Fosfamid [1] şi Malation [2].

Etionul a fost sintetizat în 1956, aproape simultan în mai multe ţări: S.U.A. [3, 4], Franţa [5], R. F. a Germaniei [6].

Etionul este un insecticid de contact şi de ingestie, un excelent acaricid şi ovicid ce acţionează asupra tuturor stadiilor de dezvoltare a acarienilor (ouă, larve, adulţi) [7].

Se utilizează, în special, pentru combaterea acarienilor din pomicultură, viticultură, plante ornamentale, culturi de bumbac, legumicultură, etc.

Remanenţa produsului la plante este de 3—7 săptămîni [8], iar reziduurile nu pătrund în pulpa fructelor, ci se localizează în epidermă [7, 9].

Toleranţa reziduurilor de etion la mere, struguri, pepeni verzi şi prune (proaspete) este de 2 p.p.m., iar la castraveţi de 0,5 p.p.m. [10].

Comparativ cu alte insecticide etionul este mai puţin toxic pentru albine [9].

Etionul se condiţionează sub formă de concentrat emulsionabil cu 25% substanţă activă, pulbere umectabilă 25% [11], pulbere de prăfuit 4%, granule etc.

Doza de aplicare este de 500—1 000 g substanţă activă/ha.

Se poate folosi în amestec cu îngrăşăminte, insecticide şi fungicide. Este compatibil cu DDT, paration, captan, Tedion, sulf etc. [8].

Etionul are o toxicitate redusă faţă de animalele cu sînge cald [7, 9], avînd de 4 pînă la 9 ori mai puţin toxic decît parationul şi de 2 ori mai puţin toxic decît metilparationul [7].

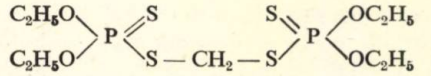
Avînd în vedere proprietăţile sale remarcabile, s-a sintetizat seria omologă a etionului, unde radicalul alchil conţine de la 1 la 4 atomi de carbon, iar puntea metilenică s-a înlocuit cu punte etilenică, constatîndu-se însă că produsele sintetizate au acţiunea insecticidă inferioară etionului [12, 19].

Etionul s-a impus în cercetare şi datorită altor factori:

— simplitatea tehnologiei de fabricaţie;
— productivitatea ridicată a aparaturii;
— randamentul ridicat în produsul finit.

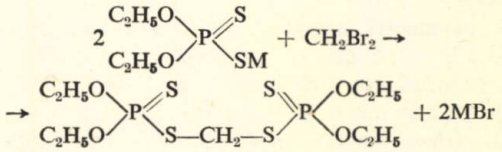
**Metode de sinteză**

Etionul conţine ca substanţă activă metilen-*bis*-(0,0-dietilditiofosfat), care are următoarea formulă de structură:



În literatura de specialitate sînt menţionate informaţii sumare privind sinteza etionului numai pentru faza de laborator. Procedeele mai importante pentru sinteza etionului constau în condensarea sării de Na, K sau amoniu a acidului 0,0-dietilditiofosforic (DDF) cu un dihalogenmetan, unde ambii sau un atom de halogen este brom. Reacţia cu clorură de metilen nu are loc [13].

Sinteza etionului cu bromură de metilen are loc conform reacţiei:



unde M este Na, K sau amoniu.

Condensarea are loc fie în mediu de solvent organic (alcool etilic sau acetonă), fie în mediu apos.

Astfel, prin condensarea sării de potasiu a DDF cu bromură de metilen în mediu de alcool (reflux 2—4 ore) se obţine etion tehnic cu un randament de 74—78% [3, 6].

Rezultate asemănătoare se obţin la utilizarea acetonei ca mediu de reacţie (5 ore la 50°C) [5].

Prin distilarea produsului tehnic în vid înaintat rezultă etion pur cu un randament de 35% [12]. Efectuînd condensarea soluţiilor apoase a sărurilor de sodiu sau amoniu a DDF cu bromură de metilen se obţine etion tehnic cu un randament de 75%, [6, 13, 14].

**Partea experimentală**

În laborator s-au făcut experienţe pentru sinteza etionului lucrînd cu sarea de amoniu (sodiu sau potasiu) a DDF în mediu de solvent organic şi în mediu apos cu bromura de metilen.

*a.* Dintre solvenţii organici ca mediu de reacţie s-a ales acetona, deoarece se lucrează la temperaturi mai joase (50°C) şi cu un randament de 74—78% (ca şi în cazul alcoolului etilic).

S-a stabilit următorul mod de lucru:

Într-un balon de sulfonare de 1,5 l, prevăzut cu agitator, termometru, refrigerent ascendent, așezat pe baie de apă termostatată se introduc 166,5 g sare de sodiu în 900 $cm^3$ acetonă. Se adaugă apoi, sub agitare, la temperatura de 20°C, 70 g $CH_2B_2$ dizolvată în 100 $cm^3$ acetonă și se menține 2 ore. Se încălzește apoi la 50°C sub agitare, timp de 3,5—5 ore. Bromura de sodiu rezultată din reacție se separă prin filtrare și se spală pe filtru cu 150 $cm^3$ acetonă în porțiuni.

Rezultă 65 g bromură de sodiu.

Filtratele unite se distilă pe baie de apă la presiune normală pînă la 65°C, recuperîndu-se 870 $cm^3$ acetonă. În vasul de distilare rămîn 120 g etion brut ce corespunde la un randament de 78%, față de DDF.

*b.* Comparativ, s-a experimentat procedeul de sinteză a etionului din sare de sodiu a DDF cu $CH_2Br_2$ în mediu apos, folosindu-se aceeași aparatură care s-a menționat.

S-au urmărit următorii parametrii:

— concentrația soluției de sare de sodiu;

— excesul de sare de sodiu a DDF.

În vasul de reacție se introduc 860 g soluție de sare de sodiu a DDF (concentrație 53,5%, exprimat în DDF), se încălzește la 50°C, și sub agitare, se picură 200 g $CH_2Br_2$ în timp de 30 min. În timpul picurării, vasul de reacție este încălzit pînă la 70—75°C.

Se ridică apoi temperatura la 82—85°C și se menține sub agitare timp de 3 ore, pentru definitivarea reacției. Produsul obținut se separă în două straturi, stratul superior conține o soluție apoasă de bromură de sodiu, și excesul de sare de sodiu a DDF, iar stratul inferior este format din etion (365 g). Randamentul în produs tehnic față de DDF corespunde cu datele din literatură (76—78%).

Ca parametri optimi s-au ales concentrația de 48—53,5% sare de sodiu (exprimat în DDF) și utilizarea unui exces de sare de 5—7%.

Rezultatele obținute sînt date în tabela 1.

S-a ales pentru aplicare în instalație-pilot procedeul care lucrează în mediu apos, deoarece procedeul ce folosește solvent organic prezintă următoarele dezavantaje:

— productivitate mică;

— instalația trebuie completată cu un filtru pentru separarea bromurii de sodiu și o coloană de distilare pentru îndepărtarea acetonei.

— pierderi de solvent (acetonă);

— condiții speciale de tehnica securității muncii.

**Sinteza etionului în instalația-pilot**

Pentru experimentarea în instalația pilot, s-a folosit aparatura de la sinteza acidului 0,0-dietil-ditiofosforic [15], la care s-au făcut modificările și completările necesare (fig. 1).

*Modul de lucru*

Din vasul de măsură *2*, se introduce soluția de sare de sodiu a DDF în reactorul *1*, apoi sub agitare se încălzește cu apă caldă în manta la 50—52°C. Se picură apoi bromura de metilen din vasul de măsură *3*, în timp de 30—60 min, încălzind treptat în același timp masa de reacție la 70—75°C. După terminarea picurării $CH_2Br_2$, se continuă încălzirea pînă la 82—85°C și se menține timp de 2,5—3 ore pentru desăvîrșirea reacției.

Se răcește apoi reactorul pînă la 20—25°C, cu apă în manta, apoi masa de reacție se golește prin cădere liberă.

Faza apoasă și organică avînd densități apropiate, separarea lor este greoaie și incompletă. Pentru separarea produsului într-un timp scurt, se extrage faza organică (în vasul de extracție *4*) cu o cantitate calculată de toluen (din vasul de măsură *5*), astfel încît să rezulte o soluție de etion în toluen cu o concentrație de 35—40%. Extracția durează 15—20 min, sub agitare după care soluția de etion în toluen se filtrează prin două filtre — cartuș din $V_2A$, apoi se trece în vasul separator *7*. Soluția de etion este colectată în vasul de depozit *8* și se analizează.

În instalația-pilot s-a obținut etion cu un randament de 65% ceea ce confirmă că rezultatele de laborator sînt reproductibile.

Pentru condiționare, produsul rezultat din mai multe șarje se omogenizează într-o autoclavă emailată de 250 l cu agitator, se adaugă emulgatorul (3—5%) și o cantitate de toluen, pentru a rezulta un concentrat emulsionabil cu 25% substanță activă.

Condiționarea se face la temperatura ambiantă și durează 30 min.

Produsul condiționat se ambalează în bidoane de polietilenă de 10 l.

Etionul tehnic este un lichid uleios, de culoare slab gălbuie, cu miros caracteristic.

Densitatea la 20°C = 1,230—1,260

$n_D^{20}$ = 1,5410—1,5420

Tensiunea de vapori este de $1{,}5 \cdot 10^{-6}$ mm Hg/25°C [16], și se poate calcula după ecuația:

$$\log_{10} P(mm) = 12{,}29 - \frac{5\,440}{T}$$

Etionul este insolubil în apă, foarte solubil în solvenți organici, ca alcool metilic, etilic, acetonă, benzen, xilen, ciclohexanonă etc. În uleiurile minerale este solubil de circa 5% [17].

Hidrolizează în mediu acid sau bazic. Se oxidează ușor la aer. Produsele sale de descompunere sînt: acidul fosforic, hidrogenul sulfurat, dietilmercaptanul etc.

Concentratul emulsionabil se prezintă sub formă de lichid transparent, slab gălbui, cu miros caracteristic.

Densitatea la 20°C este de 0,980—0,985.

Se aplică prin emulsionare în apă în concentrații de 0,10—0,15 g% substanță activă.

**Metodă de analiză**

Se cunosc metode pentru detectarea și determinarea reziduurilor de etion de pe plante. Astfel, reziduurile de etion se determină prin metoda cromatografică de gaze, folosind reacția Zeisel [19] sau cu ajutorul spectrelor de absorbție în infraroșu [20].

Deoarece în literatură nu se găsesc date privind analiza etionului tehnic [18], s-a pus la punct o metodă de analiză spectrofotometrică în infraroșu a etionului cu ajutorul căreia s-a determinat conținutul de substanță activă din produsul tehnic și condiționat [21].

**Tabela 1**

STUDIUL PARAMETRILOR LA SINTEZA ETION-ului

| Nr. crt. | INTRAT | | | | IEŞIT | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Soluţie sare de sodiu a DDF | | | | Etion tehnic | | | |
| | cantitate, g | puritate exprimat în DDF, % | exces DDF, % | $CH_2Br_2$, g | cantitate, g | randament în produs tehnic faţă de DDF, % | puritate, % | randament produs pur faţă de DDF, % |
| 1 | 860 | 53,5 | 7 | 200 | 365 | 77 | 85 | 65,6 |
| 2 | 875 | 51,8 | 7 | 198 | 358 | 78 | 84 | 64,5 |
| 3 | 930 | 48,0 | 7 | 196 | 364 | 76 | 82,5 | 65,0 |
| 4 | 850 | 52,1 | 5 | 197 | 350 | 77,8 | 85,5 | 64,0 |
| 5 | 855 | 53,3 | 0 | 212 | 370 | 78,6 | 78,5 | 61,8 |
| 6 | 820 | 51,9 | 3 | 203 | 335 | 77,3 | 81,6 | 62,2 |

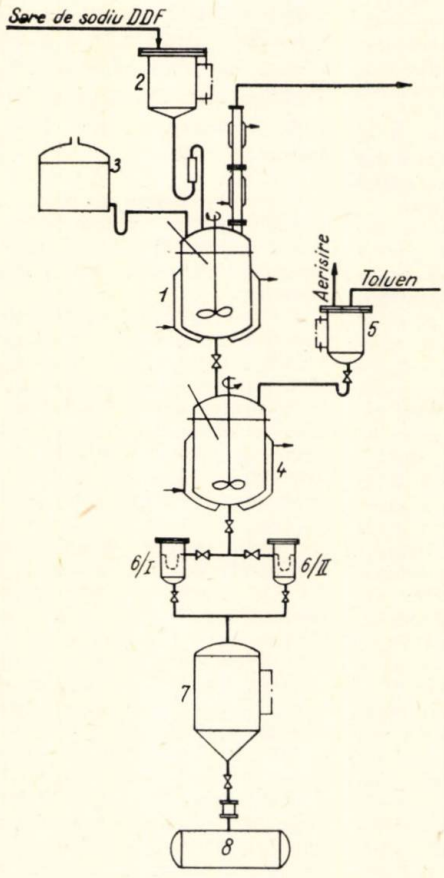



Fig. 1. Schema tehnologică a instalaţiei-pilot pentru sinteza etionului:

*1* — vas de reacţie; *2* — vas măsură, sare de sodiu DDF; *3* — vas măsură $CH_2Br_2$; *4* — vas extracţie; *5* — vas măsură toluen; *6* — filtre cartuş; *7* — vas separator; *8* — vas depozit.

## Concluzii

S-au stabilit parametrii tehnologici pentru sinteza etionului în laborator şi în instalaţia-pilot prin condensarea unei soluţii apoase de sare de sodiu a DDF cu bromură de metilen.

Produsul se extrage din masa de reacţie cu toluen, apoi este analizat. Soluţia de etion în toluen se condiţionează sub formă de concentrat emulsionabil de 25% substanţă activă.

Tehnologia de fabricaţie este destul de simplă şi se realizează în condiţii optime de protecţia muncii.

**Bibliografie**


1. Ambruş, T., Tincu, L. şi Mărculescu, C. În: Rev. Chim. **15**, nr. 7, 1964, p. 386.
2. * * * În: Rev. Chim., **16**, nr. 4, 1965, p. 187.
3. Willard, J. R. şi Henahan, J. F. Brevet S.U.A. 2873288, 1959; C.A. **53**, 1959, 10650h.
4. * * * În: Chem. Eng. News, **37**, 1957, p. 87—89.
5. Soc. des Uzines Chim. Rhone — Poulenc, Brevet englez 845687, 1960; C.A. **55**, 1961, p. 4 869c.
6. Lorenz, W. şi Schrader, G. Brevet englez 825477, 1957; C.A. **54**, 1960, 12998 c.
7. Schuppon, R. În: Chim. Ind. **85**, nr. 2, 1961, p. 262.
8. App, B. A. În: J. Econ. Entomol., **52**, nr. 4, 1953, p. 663.
9. Johansen, C. A. În: J. Econ. Entomol., **54**, nr. 5, 1961, p. 1 008.
10. * * * Federal Register, **28**, 1963, p. 4 180, C.A., **59**, 1963, p. 5686 b.
11. Dickinson, B. C. În: J. Econ. Entomol. **51**, nr. 6, 1958, p. 354.
12. Sveţova — Silovskaia, K. D., Melnikov, N. N. şi Gluşenkov, V. A. În: J. Obsc. Him. IV, 1959, p. 3 593; C.A. **54**, 1960, p. 19458 i.
13. Willard, J. R. şi Henahan, J. F. Brevet S.U.A. 3 014058, 1961; C.A. **57**, 1962, p. 4543 h.
14. * * * Soc. des Uzines Chim. Rhone-Poulenc, Brevet francez 1231107 ($CO_7$ f); C.A. **56**, 1962, p. 9 964 f.
15. Anghelescu, N. În: Rev. Chim. nr. 3, 1969. p. **147.**
16. Forman, S. R. şi Gilbert, B. L. În: J. Agr. Food Chem., **9**, nr. 4, 1961, p. 260.
17. Zweig, G. În: Analitical Methods for Pesticides Plant Growth Regulators and Food Aditives, Ed. II. NY, 1964.
18. Schrader, G. Die Entwicklung neuer insectizider Phosphorsäure-Ester, Ed. II, 1963.
19. Gunther, F. A. şi Blinn, R. C. În: J. Agr. Food Chem., **3**, 1962, p. 224.
20. Graham, R. J. şi Orwoll, E. F. În: J. Agr. Food Chem., **11**, 1963, p. 67.
21. Stănescu, Gr. şi colab. În: Rev. Chim. **15**, nr. 7, 1964, p. 416.


△ △ △

# Recenzii

P. HEDVIG şi G. ZENTAI, Ed. Akademiai Kiado, Budapesta, 1969, **„Miaroware Study of Chemical Structures and Reactions"** (Studiul structurii şi al reacţiilor compuşilor chimici cu ajutorul spectrometriei de microunde).

Cartea conţine o introducere în domeniul aplicării metodelor de microunde în chimie. Prin modul în care a fost concepută, lucrarea se plasează la un nivel intermediar între literatura de informare generală şi cea de strictă specialitate. Astfel, ea reprezintă un îndreptar practic pentru chimiştii nespecialişti, atît în ceea ce priveşte relevarea posibilităţilor de investigaţie a metodelor spectrometriei de microunde, cît şi în ceea ce priveşte găsirea unui limbaj comun cu specialiştii din domeniu. Avînd în vedere că în literatura de specialitate există un număr restrîns de lucrări de acest gen, apariţia acestei cărţi este fără îndoială oportună. Trebuie însă specificat că aplicaţiile descrise ilustrează numai domeniul chimiei organice (inclusiv chimia macromoleculelor şi biochimia) şi că ele se referă aproape în exclusivitate la metodele de rezonanţă magnetică nucleară (RMN) şi rezonanţă paramagnetică electronică (RPE). Cu toate că alegerea este fără îndoială cea mai reprezentativă, titlul lucrării ar implica o ilustrare mai cuprinzătoare. O deficienţă a cărţii ar consta în faptul că unele metode şi aplicaţii recente ale spectrometriei de microunde sînt fie omise, fie insuficient reprezentate (bibliografia curentă se opreşte în general la anul 1965). De exemplu, a fost omisă metoda rezonanţei ciclotronice a ionilor şi a aplicaţiilor rezonanţei magnetice nucleare la studiul ionilor de carboniu. Cu toate acestea, cartea este neîndoielnic valoroasă şi utilă. Se remarcă, îndeosebi, valoarea capitolului dedicat aparaturii şi tehnicilor experimentale şi a părţii referitoare la aplicarea rezonanţei paramagnetice electronice la studiul reacţiilor de polimerizare. În privinţa exemplelor ce ilustrează expunerea, se menţionează că ele sînt alese judicios şi că se acordă importanţa cuvenită atît analizării factorilor care influenţează practic forma spectrelor, cît şi modului concret de prelucrare a datelor în vederea obţinerii informaţiilor dorite. În acest sens, lucrarea se dovedeşte deosebit de utilă.

Lucrarea cuprinde cinci capitole ce pot fi clasificate în trei părţi.

Prima parte conţine două capitole: introducerea teoretică şi descrierea aparaturii şi tehnicile experimentale. Introducerea teoretică urmăreşte expunerea principalelor metode încadrate în domeniul spectrometriei de microunde (spectrometria de rotaţie sau inversie şi efectele Stark şi Zeeman pentru acest caz, rezonanţa paramagnetică electronică, rezonanţa magnetică nucleară, rezonanţa nucleară de cuadrupol şi absorbţia dipolară Debye). Expunerea este sumară şi de aceea este de dorit o familiarizare prealabilă a cititorului cu principiile teoretice ale metodelor (din păcate, din bibliografia generală indicată la sfîrşitul lucrării lipsesc o serie de lucrări utile în acest sens). Capitolul dedicat aparaturii şi tehnicilor experimentale este foarte vast (100 p.). Ar fi fost de dorit totuşi descrierea mai detaliată a construcţiei şi funcţionării generatoarelor şi detectoarelor de microunde; în schimb, unele detalii puteau să lipsească. În ansamblu însă capitolul este deosebit de bine conceput. Partea a doua se ocupă cu studiul structurii compuşilor chimici prin metodele spectrometriei de microunde. Ea grupează cele două capitole consacrate aplicării metodelor spectrometriei de microunde la studiul structurii radicalilor liberi şi respectiv compuşilor organici. Capitolul consacrat radicalilor liberi conţine iniţial o prezentare a problemelor legate de determinarea concentraţiei radicalilor din spectrele RPE (metodele folosite pentru generarea radicalilor sînt descrise în capitolul dedicat tehnicilor experimentale). Este apoi expusă metodica interpretării spectrelor, analizîndu-se factorii care condiţionează scindarea hiperfină. Capitolul se încheie cu o discuţie foarte utilă asupra specificităţilor spectrelor RPE ale radicalilor liberi în funcţie de starea de agregare a compusului supus investigaţiei. Din acest ultim paragraf se remarcă în special partea consacrată investigaţiei radicalilor în fază solidă. În prima parte a capitolului următor este discutată semnificaţia moleculară a parametrilor ce caracterizează spectrele RMN: deplasarea chimică şi constantele de cuplaj. Sînt prezentate apoi numeroase exemple care ilustrează modul în care rezonanţa magnetică nucleară poate fi folosită la determinarea structurii compuşilor organici. Astfel sînt discutate informaţiile asupra vecinătăţilor furnizate de spectrul RMN al $^{1}H$ atît pentru compuşii conţinînd radicali hidrocarbonaţi (metil, metilen, fenil etc.), cît şi pentru cei conţinînd diferite grupări funcţionale: $-OH$, $-NH_2$ etc. Aplicarea metodei la determinarea structurii izomerilor, conformerilor şi a produselor macromoleculare formează subiectul unui paragraf aparte. În sfîrşit, capitolul mai cuprinde o succintă trecere în revistă a aplicaţiilor în chimia organică a rezonanţei magnetice nucleare pe nuclee, ca: $^{11}B$, $^{13}C$, $^{19}F$, $^{31}P$ etc.

Ultima parte a lucrării este consacrată utilizării metodelor spectrometriei nucleare în scopul determinării cineticii reacţiilor omogene şi eterogene şi al stabilirii structurii intermediarilor reactivi. Sînt discutate reacţiile de oxidare a radicalilor, reacţiile cu transfer a electroni sau ioni şi reacţiile de polimerizare. Sînt, de asemenea, expuse tehnicile utilizate în scopul detectării şi studierii intermediarilor reactivi. Un paragraf este consacrat folosirii metodelor spectrometriei de microunde la determinarea structurii catalizatorilor şi a mecanismului activităţii catalitice. Aplicarea RPE la studiul reacţiilor de interes biochimic constituie subiectul ultimelor pagini. Din cuprinsul acestui capitol se remarcă în mod deosebit partea dedicată utilizării RPE la urmărirea cineticii şi mecanismului reacţiilor de polimerizare.

**TEST METHODS FOR FATTY ACIDS** (Metode de determinare a acizilor graşi), editată de Association of Fatty Acid Distillers, Ed. Elliott Bros. & Yeoman Ltd. Liverpool, Anglia, 1968, 63 p., format 18 × 25 cm.

Lucrarea conţine metodele cele mai indicate pentru caracterizarea acizilor graşi, prezentînd indicaţii referitoare la prepararea probelor, conform standardelor britanice.

Se indică metodele de măsurare a tranziţiei solid-lichid, de determinare a aciditătii organice, a acizilor graşi liberi, determinarea indicelui de saponificare, determinarea indicelui iod (metoda Wijs, metoda Woburn şi metoda rapidă catalitică), determinarea indicelui de hidroxil, metoda de determinare prin cromatografie gaz — lichid a acizilor graşi $C_6$ — $C_{24}$ de origine animală şi vegetală sub forma de esteri metilici, determinarea culorii Lavibond, determinarea apei (independent de alte substanţe volatile prin distilare azeotropă cu heptan, toluen sau xilen, determinarea substanţelor volatile la 100—105°C, a substanţelor minerale şi organice insolubile în eter de petrol nesaponificabile, precum şi determinarea viscozităţii Redwzod.

Metodele prezentate în lucrare se remarcă prin claritate. Se prezintă definiţia mărimii măsurate a principiului măsurătorii, lista reactivilor şi modul de preparare, aparatura. Se discută procedeul pe operaţii succesive, se indică precauţiile speciale ale măsurărilor şi explicaţiile operaţiilor. În continuare se publică calculele şi se remarcă, în special, indicaţiile referitoare la reproductibilitate pe baza determinărilor de laborator. Lucrarea este însoţită de două anexe cu schiţe de aparatură pentru determinările convenţionale de tranziţie solid-lichid a acizilor graşi.

Considerăm că prin conţinutul ei, modul de prezentare, lucrarea constituie un ajutor preţios pentru industria acizilor graşi de sinteză şi industria alimentară, şi se recomandă spre studiere analiştilor din laboratoarele industriei chimice.

I. Peteu

# CONTROLUL INTERFAZIC ŞI INTERPRETAREA CIFRELOR DE CONTROL ÎN INDUSTRIA SODEI

Pentru a organiza producţia, desfăşurarea procesului tehnologic trebuie urmărită prin cifre de control, a căror valoare trebuie interpretată ştiinţific. De multe ori, şi în industria sodei fiind multe faze, controlul nu se poate face direct; cifrele obţinute trebuie recalculate şi multe compoziţii trebuie reconstituite din cauza lipsei de precizie a operaţiilor premergătoare analizei chimice.

În cele ce urmează se va ilustra unul din aceste cazuri şi modul în care se pot obţine cifre a căror interpretare poate duce la o urmărire reală a proceselor de fabricaţie.

## I. Analiza calcarului

În procesul de fabricaţie a sodei, calitatea calcarului, materie primă în procesul amoniacal, se urmăreşte, de obicei, prin determinarea conţinutului total de carbonaţi. Date fiind cantităţile mari de calcar ce se manipulează, diversitatea surselor de aprovizionare cu calcar, neomogenitatea zăcămintelor de calcar, neomogenitatea depozitului de calcar din uzină şi mai ales în lipsa metodelor pentru prelevarea unor probe medii reprezentative, compoziţia medie a calcarului nu poate fi determinată prin metode analitice directe.

O analiză precisă nu poate fi obţinută decît determinînd, pe de o parte, componenţa laptelui de var, iar pe de altă parte, compoziţia materialului solid ce se evacuează din tobele de var după separarea laptelui de var.

Se ştie că cea mai mare parte a oxidului de calciu conţinut în varul obţinut prin arderea calcarului — circa 95% — este trecut în laptele de var.

Datorită unei bune amestecări a acestuia din urmă, în toba de var, proba ce se prelevează în fiecare oră, reflectă foarte bine compoziţia reală a laptelui de var şi, prin aceasta, 95% din compoziţia calcarului.

Proba care se preia din materialul solid (deşeurile ce se evacuează din toba de var după separarea laptelui de var), deşi are toate impreciziile care survin şi la prelevarea probei medii din calcar, reprezintă numai circa 5% din cantitatea de calcar, iar eroarea pe care o aduce va fi de aproximativ numai 5% din eroarea totală ce s-ar comite dacă s-ar analiza calcarul.

Cunoscînd componenţa laptelui de var, componenţa deşeurilor, cantitatea totală de calcar ars şi cantitatea totală a deşeurilor evacuate din toba pentru stingerea varului, este uşor să se reconstituie analiza calcarului.

**Exemplu:**

*Analiza laptelui de var*

| | DN/20 | kg/m³ |
|---|---|---|
| CaO | 204,2 | 286,3 |
| MgO | 4,86 | 4,9 |
| $CO_2$ | 9,18 | 10,1 |
| $SO_3$ | 1,80 | 3,6 |
| $SiO_2$ | 8,29 | 12,5 |
| $Al_2O_3$ | — | 5,5 |
| Nedozat | | 91,8 |
| Material sec | | 414,7 kg/m³ |

Din poziţia 91,8 kg/m³ trebuie să se scadă apa de constituţie a combinaţiilor de $Ca(OH)_2$ şi $Mg(OH)_2$. Aceasta rezultă din relaţia $H = 0{,}45\ (CaO + MgO - - CO_2 - SO_3)$ paranteza fiind exprimată în DN/20, sau din relaţia:

$$H = \frac{18{,}02}{56{,}07} CaO + \frac{18{,}02}{40{,}32} MgO - \frac{18{,}02}{44{,}00} CO_2 - \frac{18{,}02}{80{,}07} SO_3 =$$

$$= 0{,}321\ CaO + 0{,}447\ MgO - 0{,}409\ CO_2 - 0{,}225\ SO_3$$

cînd se utilizează rezultatele analitice exprimate în kg/m³.

Înlocuirile dau pentru H valoarea de 89,2 kg/cm³, ceea ce face ca poziţia „nedozat" să devină 91,8—89,2 = 2,6 kg/m³, iar analiza laptelui de var să capete următoarele valori:

| | |
|---|---|
| CaO | 286,3 kg/m³ |
| MgO | 4,9 |
| $CO_2$ | 10,1 |
| $SO_3$ | 3,6 |
| $SiO_2$ | 12,5 |
| $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ | 5,5 |
| Nedozat | 2,6 |
| Total | 325,5 kg/m³ |

*Analiza reziduului mărunt de la tobele de var*

| | |
|---|---|
| CaO | 524,1 kg/t |
| MgO | 8,9 |
| $CO_2$ | 216,0 |
| $SO_3$ | 2,5 |
| $SiO_2$ | 86,0 |
| $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ | 72,7 |
| Nedozat | 89,8 |
| Total | 1000,0 |

Ca şi la laptele de var din poziţia nedozat, trebuie să se scadă apa de constituţie a $Ca(OH)_2$ şi $Mg(OH)_2$.

Pentru determinarea acesteia, se utilizează aceeaşi relaţie în care:

$$H' = 0{,}321\ CaO + 0{,}447\ MgO - 0{,}409\ CO_2 - 0{,}225\ SO_3$$

și în care, înlocuind, se obține:

$$H' = (0{,}321 \times 524{,}1) + (0{,}447 \times 8{,}9) - (0{,}409 \times 216) - (0{,}225 \times 2{,}5) = 83{,}3 \text{ kg/t.}$$

În felul acesta poziția nedozat devine 89,8—83,3 = 6,5 kg/t, iar analiza reziduului mărunt:

| | |
|---|---|
| CaO | 524,1 kg/t |
| MgO | 8,9 |
| $CO_2$ | 216,0 |
| $SO_3$ | 2,5 |
| $SiO_2$ | 86,0 |
| $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ | 72,7 |
| Nedozat | 6,5 |
| Total | 916,7 kg/t |

*Analiza cenușii cocsului*

| | |
|---|---|
| CaO | = a = 82,0 kg/t |
| MgO | = b = 12,0 |
| $SO_3$ | = c = 24,0 |
| $SiO_2$ | = d = 415,0 |
| $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ | = e = 457,0 |
| Nedozat | = f = 10,0 |
| Total | 1 000,0 |

## II. Reconstituirea compoziției calcarului

Greutatea $T$ a calcarului sec (uscat), care va fi reconstituită în cele ce urmează, va trebui să fie interpretată ca fiind calcarul identificat ca ieșit din depozit (exclusiv deșeurile) și corespunzînd producției totale de lapte de var.

1. *Materiile totale din laptele de var*

Producția totală de lapte de var: 16 146 m³

| | |
|---|---|
| CaO | = 286,3 × 16 146 = 4 622 600 kg |
| MgO | = 4,9 × 16 146 = 79 115 |
| $CO_2$ | = 10,1 × 16 146 = 163 074 |
| $SO_3$ | = 3,6 × 16 146 = 58 126 |
| $SiO_2$ | = 12,5 × 16 146 = 201 825 |
| $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ | = 5,5 × 16 146 = 88 803 |
| Nedozat | = 2,6 × 16 146 = 41 980 |
| Total | 325,6 × 16 146 = 5 255 523 kg |

2. *Materiile totale din reziduul sec eliminat de la tobele de var*

Greutatea acestor reziduuri 145,35 t

| | |
|---|---|
| CaO | — 524,1 × 145,35 = 76 178 kg |
| MgO | — 8,9 × 145,35 = 1 294 |
| $CO_2$ | — 216,0 × 145,35 = 31 395 |
| $SO_3$ | — 2,5 × 145,35 = 363 |
| $SiO_2$ | — 86,0 × 145,35 = 12 500 |
| $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ | — 72,7 × 145,35 = 10 567 |
| nedozat | — 6,5 × 145,35 = 945 |
| Total | 916,7 × 145,35 = 133 242 |

În cazul cel mai greu, cînd uzina de sodă dispune și de o fabrică de sodă caustică, nu se cunoaște în prealabil decît greutatea totală a cenușii provenind din cocsul încărcat în cuptor, în timp ce greutatea $p$ a cenușii ce interesează în acest caz, este cea care provine din cocsul amestecat cu calcarul, corespunzînd numai laptelui de var produs. Se consideră $p$, exprimat în kg, drept o necunoscută. Pentru calcarul reconstituit, $T$ se obține:

| Compoziție | Lapte de var | Reziduu eliminat din tobele de var | Cenușa cocsului | kg |
|---|---|---|---|---|
| CaO | 4 622 600 | 76 178 | —0,082 p | 4 698 778 — 0,082 p |
| MgO | 79 115 | 1 294 | —0,012 p | 80 409 — 0,012 p |
| $SO_3$ | 58 126 | 363 | —0,024 p | 58 489 — 0,024 p |
| $SiO_2$ | 201 825 | 12 500 | —0,415 p | 214 325 — 0,415 p |
| $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ | 88 803 | 10 567 | —0,457 p | 99 370 — 0,457 p |
| nedozat | 41 980 | 945 | —0,010 p | 42 929 — 0,010 p |
| Total | 5 092 449 | 101 847 | —1 p | 5 194 296 — 1,000 p |

Nu s-a luat în considerare conținutul de $CO_2$ al laptelui de var, deoarece acesta provine din calcar și este inclus în cantitatea totală de $CO_2$ a calcarului ce urmează a fi calculată.

Pentru a se obține calcarul total T, la compoziția precedentă trebuie să se adauge cantitatea de $CO_2$ total:

$CO_2$ total = 0,785(CaO) + 1,09(MgO) — 0,55($SO_3$), în kg

| | |
|---|---|
| 0,785 (CaO) = | 3 688 541 — 0,064 p |
| 1,09 (MgO) = | 87 646 — 0,013 p |
| Total | 3 776 187 — 0,077 p |
| — 0,55 ($SO_3$) = | — 32 169 + 0,013 p |
| $CO_2$ total = | 3 744 018 — 0,064 p |

Calcarul reconstituit $T$ va fi deci:

| | |
|---|---|
| CaO | 4 698 778 — 0,082 p |
| MgO | 80 409 — 0,012 p |
| $CO_2$ | 3 744 018 — 0,064 p |
| $SO_3$ | 58 489 — 0,024 p |
| $SiO_2$ | 214 325 — 0,415 p |
| $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ | 99 370 — 0,457 p |
| Nedozat | 42 925 — 0,010 p |
| Total $T$: | 8 938 314 — 1,064 p |

Între $p$ și $T$, exprimate în kg, există relația:

$$\frac{p}{T} = \frac{a \times b}{c(1000-d)},$$

în care:

$a$ este cocsul brut încărcat în cuptor = 950 t;
$b$ — conținutul în cenușă = 165 kg/t;
$c$ — calcarul brut încărcat în cuptor = 13 400 t;
$d$ — umiditatea medie a calcarului încărcat = = 8 kg/t.

$$\frac{p}{T} = \frac{950 \times 165}{13\,400 \times 992} = 0{,}0118 \text{ sau } p = 0{,}0118\ T$$

de unde:

$$T = 8\,938\,314 - (1{,}064 \times 0{,}0118\ T)$$
$$T = 8\,827\,483 \text{ kg}$$
$$p = 104\,164 \text{ kg}$$

După substituirea lui $p = 104\,164$ în repartiția

precedentă, se obține, în final, următoarea compoziție a calcarului sec (uscat):

| | | |
|---|---|---|
| CaO | 4 690 237 kg | 531,3 kg/t |
| MgO | 79 159 | 9,0 |
| $CO_2$ | 3 747 351 | 423,4 |
| $SO_3$ | 55 989 | 6,3 |
| $SiO_2$ | 171 097 | 19,4 |
| $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ | 51 767 | 5,9 |
| Nedozat | 41 883 | 4,7 |
| Total | 8 827 483 | 1 000,0 kg/t |

Înmulțind toate pozițiile analizei calcarului sec (uscat) cu

$$U = \left(1 - \frac{g}{1000}\right) = \left(1 - \frac{8}{1000}\right) = 0{,}992$$

în care $g$ este umiditatea reală a calcarului, 0,8%. Se obține analiza reală a calcarului:

| | |
|---|---|
| CaO | 531,3 × 0,992 = 527,0 kg/t |
| MgO | 9,0 × 0,992 = 8,9 |
| $CO_2$ | 423,4 × 0,992 = 420,0 |
| $SO_3$ | 6,3 × 0,992 = 6,3 |
| $SiO_2$ | 19,4 × 0,992 = 19,2 |
| $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ | 5,9 × 0,992 = 5,9 |
| umiditate | 8,0 |
| nedozat | 4,7 |
| Total | 1 000,0 kg/t |

În cazul în care este necesar să se cunoască conținutul de carbonat de calciu, se utilizează relația:

$CaCO_3 = (2{,}274 \times CO_2) - (2{,}482 \times MgO)$
$CaCO_3 = (2{,}274 \times 420{,}0) - (2{,}482 \times 8{,}9) = 933$ kg/t

Pentru verificare se folosește relația:

$CaCO_3 = (1{,}785 \times CaO) - (1{,}25 \times SO_3)$
$CaCO_3 = (1{,}785 \times 527{,}0) - (1{,}25 \times 6{,}3) = 933$ kg/t
($CO_2$ — MgO — CaO — $SO_3$ din analiza precedentă)

### III. Randamentul de descompunere a calcarului

Randamentul de ardere dă o imagine asupra eficacității arderii și asupra gradului de utilizare a calcarului. Cu cît randamentul de ardere este mai ridicat, cu atît este utilizat mai complet carbonatul de calciu și cu atît este mai redusă cantitatea de material insuficient ars.

Se știe că nu toate tipurile de calcar permit să se realizeze un randament de ardere înalt. La mărirea dozajului de combustibil se micșorează concentrația în bioxid de carbon din gaze, iar prezența incluziunilor argiloase și silicioase duce, la dereglări în funcționarea cuptoarelor de var, la reducerea capacității lor de producție și la micșorarea duratei lor de exploatare.

În funcție de compoziția calcarului, randamentul de ardere oscilează între 87 și 95%.

Trebuie să se distingă două sensuri pentru noțiunea „randament de ardere": I) fără a se calcula recuperarea materialului insuficient ars și II) cu recuperarea materialului insuficient ars.

Întrucît la toate fabricile, bucățile de material insuficient ars se introduc din nou în cuptor, înseamnă că la calcularea randamentului de ardere, acest material insuficient ars poate fi neglijat. Rezultă randamentul de ardere general raportat la întreaga cantitate de calcar încărcată în cuptor în cursul unei luni. Această mărime indică, de fapt, gradul de utilizare al materiei prime la producția din cursul lunii respective. Pentru controlul concret al producției, acest randament general este puțin concludent, deoarece nu caracterizează funcționarea cuptoarelor de var. Pentru control, un interes deosebit îl prezintă randamentul de ardere, ținînd seama de cantitatea de material insuficient ars introdus în cuptor.

Pentru calcularea randamentului de ardere a calcarului fără a se ține seama de returnarea materialului insuficient ars, se determină cantitatea de bioxid de carbon în materialul mărunt eliminat de la tobele de var, care se evacuează la halde, și cantitatea de bioxid de carbon din laptele de var.

Pentru calculul randamentului de ardere, ținînd seama de returnarea materialului insuficient ars, se determină cantitatea de bioxid de carbon în calcar împreună cu materialul insuficient ars; se calculează cantitatea de bioxid de carbon în materialul insuficient ars atît returnat cît și cel nereturnat (mărunt) evacuat la halde, precum și cantitatea de bioxid de carbon aflată în laptele de var. În cele ce urmează se dă un exemplu de calcul.

A. În cazul cînd compoziția calcarului a fost reconstituită, după cum s-a arătat, și conține elementele pentru calcularea acestui randament,

| | |
|---|---|
| $CO_2$ total în calcarul $T$ reconstituit | 3 737 351 kg |
| $CO_2$ în laptele de var corespunzînd cantității T de calcar | 163 074 kg |
| $CO_2$ în reziduurile eliminate din tobele de var | 31 395 kg |
| $CO_2$ din calcar eliminat prin descompunere 3 737 351 — (163 074 + 31 395) | 3 542 882 kg |

$$\mu = \frac{3\,542\,882 \times 100}{3\,737\,351} = 94{,}8\%.$$

B. În cazul cînd compoziția calcarului este determinată direct prin analiză chimică, se utilizează relația:

$$\mu = 100\left(1 - \frac{Q}{R}\right)$$

în care:

$Q$ = $CO_2$ identificat, în kg, în producția de lapte de var + reziduurile de la tobele de var evacuate;

$R$ = $CO_2$ identificat, în kg, în calcarul încărcat în cuptoarele de var corespunzînd la producția de lapte de var + reziduurile de la tobele de var evacuate.

$$Q = 1{,}1 \times B \times V + G \times D$$

$$R = (1{,}402 \times K \times V + G \times E)\frac{E}{H}$$

în care:

$B$ = $CO_2$ în laptele de var DN/20;
$D$ = $CO_2$ din reziduurile de la tobele de var, kg/t;
$E$ = CaO din reziduurile de la tobele de var, kg/t;
$F$ = $CO_2$ din calcar, kg/t;
$G$ = greutatea reziduurilor evacuate de la tobele de var, kg/t;
$H$ = CaO din calcar, kg/t;
$V$ = volumul laptelui de var fabricat, $m^3$;
$K$ = titrul în calciu total din laptele de var

provenind din calcarul luat în considerare, exprimat în DN/20.

Dacă se ţine seama şi de cantitatea de calcar nears care se reîncarcă în cuptorul de var:

$$\mu' = \mu \left( \frac{c}{c+h} \right)$$

în care:

$c$ reprezintă calcarul brut încărcat în cuptorul de var, kg;

$h$ — cantitatea de calcar nears încărcat în cuptoarele de var, kg.

În exemplul arătat:

$\mu = 94{,}8\%$;
$c = 13\,400$ t;
$h = 408$ t;

$$\mu' = 94{,}8 \frac{13\,400}{13\,400 + 408} = 92\%.$$

Randamentul de ardere se mai poate calcula raportînd toate cifrele la unitatea de produs, o tonă de sodă. În acest caz, de exemplu: pentru obţinerea unei tone de sodă se încarcă în cuptorul de var 1 241 kg calcar, care conţine 43,47% bioxid de carbon. Materialul insuficient ars, în bulgări mari, reintrodus în cuptor, este în cantitate de 23 kg (conţine 40,25% bioxid de carbon); materialul mărunt insuficient ars ce se evacuează la haldă, 34,5 kg (conţine 30,59% bioxid de carbon). Consumul de lapte de var la o tonă de sodă este de 2,45 m³ (conţine 2,1 DN/20 $CO_2$).

Randamentul de ardere fără materialul insuficient ars returnat este egal cu:

$$\frac{\frac{1\,241 \times 43{,}47}{100} - \left( \frac{34{,}5 \times 30{,}59}{100} + 2{,}1 \times 0{,}022 \times 50 \times 2{,}45 \right)}{\frac{1\,141 \times 43{,}47}{100}} \times$$

$$\times 100 = 97{,}0\%$$

Randamentul de ardere ţinînd seama şi de materialul insuficient ars:

$$\frac{\frac{1\,241 \times 43{,}47 + 23 \times 40{,}25}{100} - \left( \frac{34{,}5 \times 30{,}59}{100} + \frac{23 \times 40{,}25}{100} + 2{,}1 \times 0{,}022 \times 50 \times 2{,}45 \right)}{\frac{1\,241 \times 43{,}47 + 23 \times 40{,}25}{100}} \times$$

$$\times 100 = 95{,}3\ \%$$

Diferenţa între aceste două mărimi reprezintă cantitatea de carbonaţi rămasă nedescompusă în bucăţile de calcar insuficient ars ce se returnează pentru a fi din nou ars: 97,0—95,3 = 1,7 %.

## IV. Calculul conţinutului de bioxid de carbon ce poate fi teoretic realizat în gazul de la cuptoarele de var

Deoarece, pentru buna funcţionare a coloanelor de carbonatare-precipitare, este foarte important a se dispune de un gaz cît mai concentrat, conţinutul în bioxid de carbon al acestuia este controlat îndeaproape.

Concentraţia-limită de bioxid de carbon în gaz (funcţie de cantitatea de cocs consumată), care poate fi realizată la o funcţionare ideală a cuptoarelor de var, cu pierderi mici de căldură, descompunere totală a carbonaţilor, lipsa aerului în exces, etc., se face după relaţia:

$$\frac{(P \times F \times 0{,}509 + 1{,}866 \times X)}{P \times F \times 0{,}509 + 1{,}866 \times X + 7{,}115 \times X} \times 100 = \eta,$$

în care:

$P$ este cantitatea de calcar încărcat în cuptor pentru 1 kg combustibil, kg;

$F$ — conţinutul în bioxid de carbon la 1 kg calcar, kg;

$X$ — conţinutul în carbon fix al cocsului (nu se ţine seama de carbonul conţinut în substanţele volatile ale cocsului), kg;

0,509 — volumul ocupat de 1 kg bioxid de carbon, în Nm³;

1,866 — volumul de bioxid de carbon format la arderea a 1 kg carbon Nm³;

7,115 — volumul azotului corespunzător oxigenului necesar pentru arderea a 1 kg carbon, Nm³.

În formula menţionată, numărătorul reprezintă volumul de bioxid de carbon obţinut din calcar la arderea a 1 kg combustibil; la numitor este cantitatea totală de bioxid de carbon şi azot formată la arderea a 1 kg combustibil. Raportul între ambele mărimi înmulţit cu 100 reprezintă conţinutul teoretic de bioxid de carbon în gazul de la cuptorul de var (pentru combustibilul consumat). Pentru exemplificare (la 1 t sodă): în cuptor se încarcă 1 241 kg calcar, iar consumul de cocs este de 109,7 kg, conţinutul în bioxid de carbon a 1 kg calcar este de 0,420 kg, iar conţinutul în carbon fix 0,785 kg la 1 kg cocs.

Substituind aceste date în relaţie, se obţine:

$$\frac{\frac{1241}{109{,}7} \times 0{,}420 \times 0{,}509 + 1{,}866 \times 0{,}785}{\frac{1241}{109{,}7} \times 0{,}420 \times 0{,}509 + 1{,}866 \times 0{,}785 + 7{,}115 \times 0{,}785} \times$$

$$\times 100 = 41{,}8\%.$$

Conţinutul efectiv de bioxid de carbon în gaz determinat analitic este de 40,2%.

Relaţia folosită permite, de asemenea, calcularea conţinutului efectiv de bioxid de carbon în gaz, dacă la expresia $P \times F \times 0{,}509$ se introduce corecţia pentru randamentul de ardere.

Dacă la numitor, la mărimea 7,115, care corespunde cantităţii de oxigen consumat la arderea a 1 kg carbon, se adaugă mărimea ce corespunde excesului de aer admis în cuptor la arderea a 1 kg cocs, se poate

calcula conținutul în bioxid de carbon pentru excesul de aer dat:

$$\frac{\frac{1\,241}{109,7} \times 0,953 \times 0,420 \times 0,509 + 1,866 \times 0,785}{\frac{1\,241}{109,7} \times 0,953 \times 0,420 \times 0,509 + 1,866 \times 0,785 + (7,115 + 7,115 \times 0,05) \times 0,785} \times 100 = 40,3\%.$$

care corespunde cu cantitatea $CO_2$ determinată analitic.

## V. Randamentul termic al cuptorului de var

Randamentul termic caracterizează gradul de utilizare a căldurii combustibilului. El se exprimă prin raportul între consumul de căldură pentru descompunerea carbonaților de calciu și de magneziu și cantitatea totală de căldură degajată de combustibil.

Acesta este un indice foarte important pentru funcționarea cuptorului de var. După acest indice se poate judeca starea cuptorului sau necesitatea punerii la punct a regimului de ardere.

Deranjamente în regimul normal de funcționare pot apărea la încărcarea cuptorului cu calcar cu impurități care pot cauza „agățări" ale materialului sau ridicarea temperaturii la partea inferioară a cuptorului. O funcționare necorespunzătoare poate provoca lățirea zonei de ardere.

Pierderi de căldură pot apărea ca urmare a funcționării îndelungate a cuptorului, fapt ce determină subțierea căptușelii, apariția fisurilor. Calculul randamentului termic se face în felul următor: pentru exemplificare se utilizează datele de la capitolul anterior: 1 241 kg calcar la tona de sodă și 109,7 kg cocs. Puterea calorifică a cocsului este de 6 300 kcal/kg. Conținutul în bioxid de carbon în calcar este de 42,0% (la un conținut de carbonat de magneziu de cel mult 2%, calculul se face numai pentru carbonat de calciu).

Cantitatea de calcar care se descompune la arderea în cuptor a 1 kg combustibil este:

$$\frac{1\,241}{109,7} = 12,31 \text{ kg}.$$

În această cantitate de calcar se vor găsi:

$$\frac{12,31 \times 42,0 \times 100}{100 \times 44} = 11,7 \text{ kg } CaCO_3$$

Dacă se consideră gradul de ardere 95,3%, atunci randamentul termic al cuptorului de var va fi:

$$\frac{11,7 \times 0,953 \times 425 \times 100}{6\,300} = 75,2\%.$$

în care:

425 reprezintă kcal consumate teoretic pentru descompunerea a 1 kg carbonat de calciu;

44 și 100 — greutățile moleculare ale bioxidului de carbon și ale carbonatului de calciu.

În practică, randamentul termic poate ajunge la valori pînă la 80%, față de 87% cît reprezintă cifra teoretică de calcul a cuptorului de var.

O scădere a randamentului termic sub 70% demonstrează starea necorespunzătoare a cuptorului sau defecțiuni în regimul de funcționare.

## VI. Analiza varului brut

Dificultățile inerente în prelevarea unei probe medii reprezentative de var și mai ales lipsa de omogenitate la repartiția calcarului nears în bucățile de var nu permit obținerea unei analize care să reprezinte compoziția reală a varului brut. Pentru această rațiune, compoziția varului brut va trebui să fie mereu reconstituită după:

1. Analiza calcarului, a cocsului și a cenușii cocsului.
2. Greutatea cocsului încărcat la tona de calcar ce constituie șarja cuptorului.
3. Randamentul de descompunere a calcarului total încărcat în cuptor.

Analiza reconstituită a varului brut impune calcularea în prealabil a greutății $M$ a varului brut, obținut din 1 000 kg calcar încărcat în cuptor. $M$ este egal cu calcarul încărcat plus cenușa cocsului, mai puțin vaporii de apă și $CO_2$ degajat din calcar.

$$M = 1\,000 + N\frac{O}{1\,000} - F\frac{\mu'}{1\,000} - g$$

în care:

$N$ este cantitatea de cocs încărcată la o tonă calcar, kg;
$O$ — cantitatea de cenușă conținută în cocs, kg/t;
$S$ — cantitatea de $CaCO_3$ din calcar, kg/t;
$F$ — cantitatea de $CO_2$ din calcar, kg/t;
$Z$ — cantitatea de MgO din calcar, kg/t;
$L$ — cantitatea de $SiO_2$ din calcar, kg/t;
$C$ — cantitatea de $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ din calcar, kg/t;
$\mu'$ — randamentul descompunerii calcarului (inclusiv calcarul nears), %;
$g$ — umiditatea calcarului, %.

Se menține notația adoptată pentru analiza cenușii cocsului.

$$CaO = 0,56\,S\frac{\mu'}{100} + N\frac{O}{1\,000} \times \frac{a}{1\,000}$$

$$CaCO_3 = 2,274 \times F\left(1 - \frac{\mu'}{100}\right)$$

$$CaSO_4 = 1,7\left(G \times N\frac{O}{1\,000} \times \frac{c}{1\,000}\right)$$

$$MgO = Z\frac{\mu'}{100} + N\frac{O}{1\,000} \times \frac{b}{1\,000}$$

$$SiO_2 = L + N\frac{O}{1\,000} \times \frac{d}{1\,000}$$

$$Al_2O_3 + Fe_2O_3 = C + N \frac{O}{1\,000} \times \frac{e}{1\,000}$$

$$\text{Nedozat} = M - (CaO + CaCO_3 + CaSO_4 + MgO + SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3)$$

Cunoscînd cifrele pentru elementele ce compun varul brut, se va putea recalcula compoziţia chimică a acestuia. Pentru a exprima datele la tona de calcar, trebuie să ţinem seama că fiecare element se află în proporţie de $1\,000/M$. De exemplu:

$$CaO = \frac{1\,000\ CaO}{M}$$

Pentru exemplificare se vor utiliza cifrele înscrise pentru compoziţia calcarului:

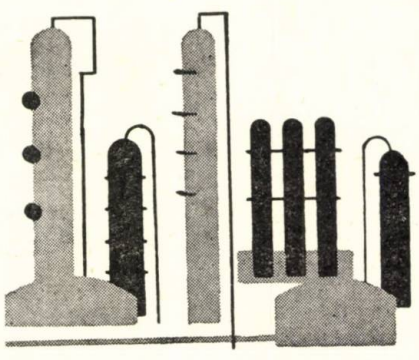
| | | |
|---|---|---|
| $M$ | $= 1\,000 + (68{,}8 \times 0{,}165) - (420 \times 0{,}92) - 8 =$ | 617 kg |
| $CaO$ | $= (0{,}56 \times 933 \times 0{,}92) + (68{,}8 \times 0{,}165 \times 0{,}082 =$ | 481,6 kg |
| $CaCO_3$ | $= 2{,}274 \times 420 \times 0{,}08 =$ | 76,4 kg |
| $CaSO_4$ | $= (1{,}7 \times 6{,}3) + (1{,}7 \times 68{,}8 \times 0{,}165 \times 0{,}024) =$ | 11,2 kg |
| $MgO$ | $= (8{,}9 \times 0{,}92) + (68{,}8 \times 0{,}165 \times 0{,}012)$ | 8,3 kg |
| $SiO_2$ | $= 19{,}2 + (68{,}8 \times 0{,}165 \times 0{,}415) =$ | 23,9 kg |
| $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ | $= 5{,}9 + (68{,}8 \times 0{,}165 \times 0{,}457) =$ | 11,1 kg |
| Nedozat | $= 617 - (481{,}6 + 76{,}4 + 11{,}2 + 8{,}3 + 23{,}9 + 11{,}1) =$ | 4,5 kg |
| | | 617,0 kg |

de unde compoziţia reconstituită şi reală a varului brut va fi:

| | | |
|---|---|---|
| $CaO$ | $=$ | 780,5 kg/t |
| $CaCO_3$ | $=$ | 123,8 |
| $CaSO_4$ | $=$ | 18,2 |
| $MgO$ | $=$ | 13,5 |
| $SiO_2$ | $=$ | 38,7 |
| $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ | $=$ | 18,0 |
| Nedozat | $=$ | 7,3 |
| | | 1 000,0 |

Pe baza datelor controlului interfazic al producţiei, se întocmeşte o dare de seamă tehnică, care trebuie să cuprindă toate datele necesare pentru întocmirea bilanţului de materiale al procesului de fabricaţie. Metodele de preluare a probelor şi frecvenţa lor prezintă o importanţă hotărîtoare pentru obţinerea unor rezultate corecte, care să conducă la aprecierea activităţii reale a uzinei.

Un control riguros şi eficace va permite să se evite apariţia rebuturilor, va asigura obţinerea unui produs de calitate şi, în final, obţinerea unor rezultate economice favorabile.



G. Cristea

# CONTRACTELE DE LICENŢĂ ŞI KNOW-HOW ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ

Competiţia economică şi tehnică necesită utilizarea de procedee tot mai perfecţionate. Produsele trebuie să corespundă unei cereri a pieţei, să aibă un nivel superior de calitate şi să fie fabricate la un preţ cît mai scăzut. Aceste condiţii se impun în mod deosebit în industria chimică, datorită dezvoltării spectaculoase din ultimele decenii cît şi apariţiei de produse noi.

Pentru aceasta, majoritatea producătorilor şi, în special, marile firme investesc sume mari în lucrări de cercetare şi dezvoltare de procedee şi produse noi sau de ameliorare a celor existente. Totuşi, în multe cazuri, poate apărea o cerere deosebită a pieţei pentru un anumit produs, care se fabrică în cantităţi mici sau să se schimbe structura cererii prin apariţia de produse noi.

În această situaţie, cercetările şi lucrările proprii pentru dezvoltarea unei fabricaţii nu mai pot fi terminate în timp util pentru a se putea obţine un produs de calitate corespunzătoare, care să fie pus pe piaţă, în perioada cea mai favorabilă, atunci cînd cererea este mare şi preţurile sînt ridicate. De asemenea, durata programului general al lucrărilor poate arăta că produsul va ajunge mai tîrziu pe piaţă, atunci cînd aceasta este satisfăcută de alţi producători.

Prin evaluarea lucrărilor de cercetare, dezvoltare a procedeului, introducere pe piaţă a unei mărci noi, se poate ajunge la concluzia că preţul la care urmează să se vîndă produsul poate fi necompetitiv.

Lucrările proprii pot duce, în unele cazuri, la cheltuieli mult mai mari decît dacă se cumpără procedeul de la o firmă cu experienţă, care prin vinderea procedeului îşi poate repartiza cheltuielile de cercetare şi dezvoltare a procedeului la mai mulţi clienţi.

Existenţa unor patente poate fi o cauză care nu permite dezvoltarea unei fabricaţii sau vinderea produsului pe anumite pieţe, ceea ce face ca dezvoltarea unui procedeu propriu să fie stînjenită. Existenţa patentelor trebuie studiată pentru fiecare ţară în parte, durata valabilităţii brevetelor fiind diferită.

Practica de a cumpăra licenţe pentru fabricarea unui produs de la o firmă cu experienţă este foarte răspîndită şi permite producătorilor să apară pe piaţă în momentele cele mai favorabile, în condiţii avantajoase.

Licenţa reprezintă dreptul pe care îl acordă licenţiatorul (deţinătorul licenţei) licenţiatului (cumpărătorul licenţei), pentru a folosi proprietatea licenţiatorului pentru un anumit scop.

Proprietatea licenţiatorului este apărată în mod legal numai prin legislaţia de patente, iar datele secrete, know-how-ul, experienţa industrială şi comercială pot fi apărate numai prin clauzele speciale ale contractului de cedare de licenţă. Aceste contracte trebuie să cuprindă toate clauzele care stabilesc drepturile şi obligaţiile celor două părţi, deoarece pînă în prezent nu există o legislaţie internaţională care să reglementeze aceste probleme.

În multe cazuri, cedarea unei licenţe este asociată cu cedarea de know-how pentru fabricarea unui produs. Expresia de „know-how" se utilizează aproape în toate limbile şi reprezintă „ansamblul cunoştinţelor şi prestaţiilor, care va permite beneficiarului de know-how, fabricarea unui produs de o anumită calitate, cu anumite randamente". Know-how-ul poate fi definit, de asemenea, şi prin gradul de siguranţă care este dat beneficiarului cu privire la rezultatele obţinute.

„Prestaţiile" reprezintă, în general, furnizarea ansamblului complet de informaţii, documente, instrucţiuni de manipulare, procedee, reţete tehnice şi alte elemente analoge, utilizate de posesorul know-how-ului pentru a obţine rezultatele precizate prin contract.

Întinderea know-how-ului cedat, respectiv responsabilitatea furnizorului de know-how, poate avea diferite forme, care pot fi exemplificate astfel:

*a.* Furnizorul livrează toate informaţiile tehnice, reţetele de fabricaţie, procedeele, planurile şi alte informaţii necesare pentru fabricarea unui produs. Furnizorul de know-how livrează numai datele pe care le are la dispoziţia sa, neacordînd nici o garanţie asupra rezultatelor, beneficiarul preluînd toate riscurile.

*b.* Furnizorul garantează beneficiarului că el a predat toate informaţiile pe care le utilizează în instalaţiile sale pentru a obţine rezultatele dorite. Riscul se micşorează, deoarece beneficiarul are posibilitatea să verifice în instalaţia furnizorului dacă a primit toate informaţiile care fac obiectul contractului.

*c.* În această categorie, pe lîngă garantarea datelor, aşa cum sînt obţinute în instalaţia furnizorului, se adaugă servicii suplimentare pentru asistenţa tehnică şi formarea personalului beneficiarului, ceea ce include, parţial, şi responsabilitatea furnizorului la realizarea contractului.

*d.* Furnizorul acceptă responsabilitatea, prin care, dînd beneficiarului toate informaţiile şi asistenţa tehnică necesară, acesta va obţine, sub rezerva calităţii instalaţiilor, a materiilor prime şi a mîinii de lucru utilizate, anumite rezultate precise.

Contractul de know-how poate fi realizat desigur pe diferite formule intermediare în ceea ce priveşte prestaţiile furnizorului. Acestea trebuie arătate în mod detaliat în fiecare contract, pentru a putea defini clar responsabilităţile.

Contractele de cedare de licenţe şi know-how cuprind în principal următoarele:

— Obiectul contractului — definirea procesului şi a produselor, descrierea chimismului de fabricaţie, condiţiile de lucru, patente, care stau la baza procedeului sau informaţiile, cunoştinţele care sînt proprietatea exclusivă a furnizorului.

— Conţinutul contractului — lista detaliată a documentaţiilor, serviciilor prestate, asistenţei tehnice, şcolarizării personalului etc. Acestea pot fi redactate şi sub formă de „Anexe tehnice" ale contractului. Pentru a nu îngreuia textul de contract, în anexele tehnice pot fi prevăzute şi alte date la care se fac trimiteri.

— Întinderea contractului — precizarea exactă a domeniului de aplicare a contractelor în ceea ce priveşte capacitatea de producţie şi dezvoltări ulterioare, procedeele principale sau derivate ce pot fi utilizate sau caracteristicile produsului obţinut sau ale produselor modificate pe baza aceleiaşi licenţe. Dacă este necesar, se menţionează excluziunile, în scopul de a defini cît mai exact obiectul contractului.

— Durata contractului — este necesar să se precizeze durata în timp a valabilităţii contractului sau, dacă este cazul, şi a anumitor părţi din obiectul contractului, valabilitatea brevetelor utilizate etc.

— Limitarea teritorială — contractul poate fi limitat la o ţară anumită, un grup de ţări, zone comerciale sau zone geografice. Chiar dacă nu se prevede nici o limitare teritorială, acest lucru trebuie menţionat.

— Caracterul contractului — contractele pot fi exclusive, cînd drepturile de utilizare a licenţei şi know-how-ului sînt acordate unui singur beneficiar şi neexclusive atunci cînd drepturile de utilizare sînt acordate la mai mulţi beneficiari. În acest din urmă caz se prevăd, în scopul evitării concurenţei, clauze speciale privind limitarea teritorială, caracteristicile produselor vîndute de diferiţii beneficiari, condiţii comerciale ş.a.

— Păstrarea secretului — în cele mai multe cazuri această condiţie se referă la know-how şi se prevăd clauze foarte stricte, păstrarea secretului fiind în interesul ambelor părţi. Se prevede, în general, perioada de păstrare a secretului de 10 ani, după care procedeul se consideră demodat.

— Dacă beneficiarul doreşte să aibă posibilitatea de a face să dispară caracterul secret sau confidenţial al know-how-ului înainte de expirarea termenului, se pot prevedea clauze speciale sau o sumă forfetară. Trebuie analizat în detaliu gradul de secret şi să fie introdus în contract numai în măsura în care lezează interesele contractanţilor.

— Ameliorări ulterioare — se prevăd condiţiile în care pot fi făcute schimburi de informaţii privind ameliorările şi modificările care pot fi aduse de cele două părţi atît în timpul executării contractului iniţial, cît şi pe o anumită perioadă de timp după aceea. Cedarea licenţei şi know-how-ului pentru aceste ameliorări ulterioare se prevede fie sub forma unei sume forfetare la contractul iniţial, fie sub forma obligaţiei de a încheia un nou contract sau un contract adiţional. Utilizarea brevetelor ulterioare referitoare la obiectul contractului poate fi realizată într-un mod asemănător.

— Garanţii — responsabilitatea furnizorului este condiţionată de diferitele categorii de tranzacţii privind cedarea de know-how. Garanţiile pentru know-how se referă la performanţele procesului, randamente şi caracteristicile produsului finit. Garanţiile sînt necesare, deoarece beneficiarul know-how-ului nu are posibilitatea de a se asigura că a obţinut în mod real toate informaţiile pe care se aşteaptă să le primească. Controlul asupra garanţiilor oferite de furnizor se face prin confruntarea cu rezultatele obţinute în instalaţiile acestuia. Totuşi, deoarece instalaţiile beneficiarului sînt realizate în alte condiţii geografice, climatice, utilizînd alte materii prime, pentru o altă capacitate, furnizorul trebuie să acorde garanţiile necesare pentru adaptarea procedeului său la aceste condiţii.

— Protecţia faţă de terţi — licenţiatorul trebuie să asigure beneficiarul contra tuturor pretenţiilor terţilor privind utilizarea brevetelor, know-how-ului şi a comercializării produsului. Protecţia poate fi asigurată prin preluarea integrală a procesului cu reclamanţii şi apărarea beneficiarului de orice pretenţii, prin asistarea beneficiarului la aceste procese sau prin prevederea unei sume forfetare în compensaţie pentru eventualele daune.

— Utilizarea mărcii de fabricaţie — în cazul cînd se prevede vinderea produsului sub marca furnizorului, a cărui reputaţie riscă să fie compromisă, se prevăd clauze speciale privind calitatea produsului şi posibilitatea de a executa un control mai riguros asupra fabricaţiei şi a vînzărilor.

— Sublicenţa — cedarea licenţei sau know-how-ului de către beneficiar poate fi făcută numai pe baza unei menţiuni în contract, care stipulează condiţiile în care pot fi încheiate contracte de sublicenţă, precum şi drepturile şi responsabilităţile ce decurg din acestea.

— Responsabilităţi — contractele de licenţă şi know-how trebuie să prevadă atît responsabilităţile ce revin celor două părţi, cît şi repercusiunile acestor responsabilităţi asupra relaţiilor între contractanţi. Prin contractarea unui know-how beneficiarul angajează cheltuieli pentru investiţii, organizarea producţiei şi îşi ia angajamente comerciale faţă de terţi, astfel că nerespectarea contractului poate provoca mari pagube beneficiarului. Despăgubirile ce se prevăd pentru aceste cazuri pot fi calculate în diferite moduri, dar în general toate despăgubirile, inclusiv penalizările de întîrziere, se prevăd sub forma unei sume plafon, care reprezintă o cotă din valoarea întregului contract. Se prevede, de asemenea, şi dreptul de reziliere a contractului, cu reclamarea tuturor penalizărilor, precum şi a sumelor care au fost plătite în contul contractului.

— Arbitraj — pentru rezolvarea diferendelor, cele două părţi pot recurge la arbitraj sau la tribunalele obişnuite. Arbitrajele se soluţionează în conformitate cu prevederile din contract, care indică locul, organul de arbitraj, legea utilizată şi procedura de urmat.

— Intrarea în vigoare — contractul de licenţă şi know-how poate intra în vigoare la data semnării lui, la o dată ulterioară fixă sau condiţionat de obţinerea unor aprobări, efectuarea unor plăţi, care se menţionează în mod expres.

— Brevetele care stau la baza unui contract pot fi, în unele cazuri, decăzute din valabilitate. Aceasta nu înseamnă că know-how-ul care a fost vîndut îşi pierde valoarea şi, în general, contractele îşi menţin validitatea.

Evaluarea unei licenţe, precum şi a know-how-ului poate fi subiectul unor negocieri dificile. Furnizorii iau în considerare, în general, următoarele:

— recuperarea unei cote din cheltuielile făcute cu dezvoltarea procedeului. Această cotă se repartizează între mai mulţi clienţi. În cazul exclusivităţii, această cotă poate atinge valori foarte mari;

— eventuala îngustare a pieţei prin pierderea unor clienţi existenţi sau potenţiali;

— pierderea unei cote din cîştig printr-o eventuală scădere a preţurilor, datorită unei cantităţi mărite de produs ce apare pe piaţă;

— realizarea de cîştiguri suplimentare prin speculare momentului favorabil cînd este încheiat contractul. Cu trecerea timpului această valoare scade prin demodarea procedeului sau produsului, apariţia pe piaţă a unor procedee sau produse identice sau similare ale concurenţei etc.;

— valoarea diferitelor prestaţii ce se execută în cadrul contractului (executări de documentaţii, asistenţă tehnică, instruire personal ş.a.);

— cota de risc privind eventualele penalizări, despăgubiri, mărirea taxelor ş.a.

Furnizorii vînd licenţele şi pentru a-şi asigura condiţii mai competitive pe piaţă, deoarece concurenţa nu mai continuă cercetările proprii şi dezvoltarea procedeului, iar produsul fabricat de beneficiar va fi grevat de cheltuielile de licenţă, ceea ce, economic, îl va pune într-o situaţie mai puţin favorabilă.

Plata drepturilor pentru cedarea licenţei şi know-how-ului se poate face în mai multe moduri:

— Sumă globală sau forfetară. Aceasta se utilizează în cazul cînd secretul poate fi păstrat mai greu, există o concurenţă puternică sau pentru motive speciale.

— Redevenţe periodice — la scadenţe determinate stabilite pe baze diverse (plăţi la anumite termene de sume fixe, crescătoare sau descrescătoare, procente din valoarea produselor fabricate sau vîndute etc.).

— O plată iniţială, urmată de redevenţe etc.

Contractele prevăd, de asemenea, clauze referitoare la taxele fiscale, actuale sau viitoare, moneda de plată, cursul de schimb sau data la care va fi calculat, clauze privind întîrzierile sau neefectuarea plăţilor.

Tratativele pentru contractul de licenţă se încep printr-o ofertă preliminară, care precizează obiectul contractului şi clauzele generale, precum şi printr-un acord de păstrare a secretului. După încheierea acestui acord se redactează contractul definitiv, care cuprinde toate datele necesare pentru definirea obiectului contractului, prestaţiilor şi responsabilităţilor celor două părţi.

**Bibliografie**


1. de la Morandiehe, L. Droit commercial et droit fiscal des affaire Ed. Dalloz, Paris, 1965, p. 113.
2. Landau, R.: The Chemical Plant — Reinhold Publ. Corp. New York, 1966, p. 58.
3. Iancu, Y.: Regimul juridic privind transmiterea drepturilor asupra invenţiilor, O.S.I. Bucureşti, 1965, p. 47.
4. Lupan, St. şi Rothenberg, M. Despre noţiunea de know-how. În: Invenţii şi inovaţii, nr. 2, 1968, p. 100.
5. Rothemberg, M. şi Lupan, St.: Importul de cunoştinţe tehnice şi drepturile de proprietate industrială. În: Invenţii şi inovaţii, nr. 6, 1967, p. 222.
6. Cristea, G.: Proiectarea instalaţiilor tehnologice în industria chimică, Ed. tehnică, Bucureşti, 1965, p. 28.
7. Kolbel, H. şi Schulze, S. Projektierung und Vorkalkulation in der chemischen Industrie — Ed. Springer — Berlin, 1960, p. 11, 405.
8. Scweyer, H. Process Engineering Economics — Ed. Mc. Graw. Hill, New York, 1955.


# SCURTE COMUNICĂRI


N. Bărbulescu, C. Bornaz şi C. Greff:

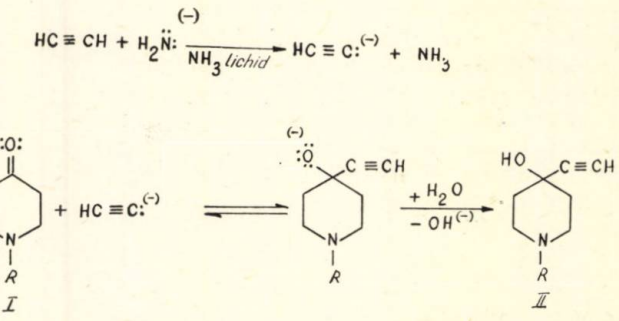

**Sinteza unor 1-alchil-4-etinil-4-piperidinoli**

Reacţia de adiţie a derivaţilor acetilenici la gruparea carbonil din 4-piperidone a fost studiată în special de către Nazarov şi colaboratorii săi. Acetilena se adiţionează fie în prezenţa hidroxidului de potasiu în eter etilic anhidru [1—4], fie sub formă de acetilură monosodică [5]. Dintre derivaţii acetilenici, mai des folosiţi au fost fenilacetilena [6] şi vinilacetilena [7, 8], în special prin intermediul derivaţilor organo-magnezieni respectivi.

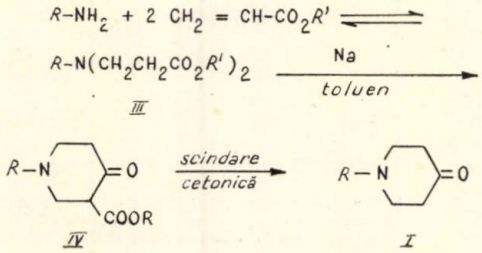
În toate aceste lucrări s-au folosit 4-piperidone di- sau trisubstituite.

4-Etinil-4-piperidinolii constituie materii prime interesante pentru obţinerea unor derivaţi cu acţiune fiziologică sau pentru prepararea unor derivaţi din clasa 1,7-naftiridinei [9].

În această lucrare s-a realizat condensarea 1-alchil-4-piperidonelor (I) cu acetilena, în prezenţă de amidură de sodiu şi în mediu de amoniac lichid, prin care se obţin 1-alchil-4-etinil-4-piperidinolii (II), conform următoarei reacţii:



1-Alchil-4-piperidonele (I) au fost preparate prin β-adiţia aminelor primare la acrilat de metil sau de etil, urmată de condensarea Dieckmann-McElvain a N, N-bis(β-carbalcoxietil)-R-aminelor (III) [10, 11]:



Aminocetoesterii (IV) intermediari nu au fost izolaţi, ci au fost transformaţi direct în 4-piperidonele (I), prin hidroliză acidă. În spectrul I.R. (fig. 1) al 1-metil-4-etinil-4-piperidinolului sînt prezente următoarele benzi de absorbţie mai importante: absorbţia caracteristică vibraţiei de legătură ν C — C ≡ la 946 cm$^{-1}$ (de intensitate mică), armonica deformaţiei ν ≡ C — H la 1 275 cm$^{-1}$ (intensitate medie), vibraţia de valenţă $\nu_{C\equiv C}$ de la 2 112 cm$^{-1}$ (de intensitate mică. dar caracteristică derivaţilor acetilenici asimetric substituiţi), vibraţia de valenţă $\nu_{N-Me}$ la 2 803 cm$^{-1}$ (bine precizată, de intensitate

mare), vibrația de valență $\nu \equiv C-H$ asimetrică de la 3 297 $cm^{-1}$ și vibrația de valență $\nu_{OH}$ de la 3 572—6 $cm^{-1}$.
În cazul derivatului alilsubstituit, în spectrul I.R. (fig. 2) apare și absorbția $\nu_{C=C}$ la 1 642—5 $cm^{-1}$ de intensitate mică.

## Partea experimentală

*Sinteza 1-alchil-4-etinil-4-piperidinolilor*

Într-un balon de 1 l, prevăzut cu tub de introducere de gaz, supapă de evacuare a gazelor, termometru pentru temperaturi scăzute și agitator mecanic, se introduc 12 g sodiu metalic (mic exces față de 0,5 atom-gram) și 0,15 g $Fe(NO_3)_3$ (catalizator).
Balonul se introduce într-un vas Dewar, în care se află metanol și bioxid de carbon solid. După adăugarea a 400 ml amoniac lichid în balon, amestecul răcit la —35°C este agitat pînă la dizolvarea integrală a sodiului și transformarea lui în amidură de sodiu.
Se trece apoi un curent de acetilenă purificată și uscată, timp de 4—5 ore. În soluția de acetilură de sodiu se adaugă, cu agitare și răcire la —35°C, 0,5 moli de 1-alchil-4-piperidonă, dizolvată în 200 ml eter etilic anhidru. Adăugarea se face în decurs de o oră, în care timp se trece în continuare acetilenă. După terminarea adăugării piperidonei, se mai trece acetilenă prin instalație încă două ore.
Amestecul de reacție este descompus cu 27 g (0,5 moli) clorură de amoniu solidă, adăugată treptat, în decurs de o jumătate de oră. Se lasă peste noapte pentru a se evapora amoniacul.
Se adaugă 400 ml soluție saturată de azotat de amoniu și 100 ml soluție 25% de amoniac (mediul trebuie să fie alcalin). Se extrage soluția apoasă cu cloroform, într-un extractor, timp de 12 ore.
După îndepărtarea cloroformului, reziduul se recristalizează din benzen-hexan (1:1) sau se distilă la presiune scăzută.
Rezultatele obținute sînt indicate în tabela 1.

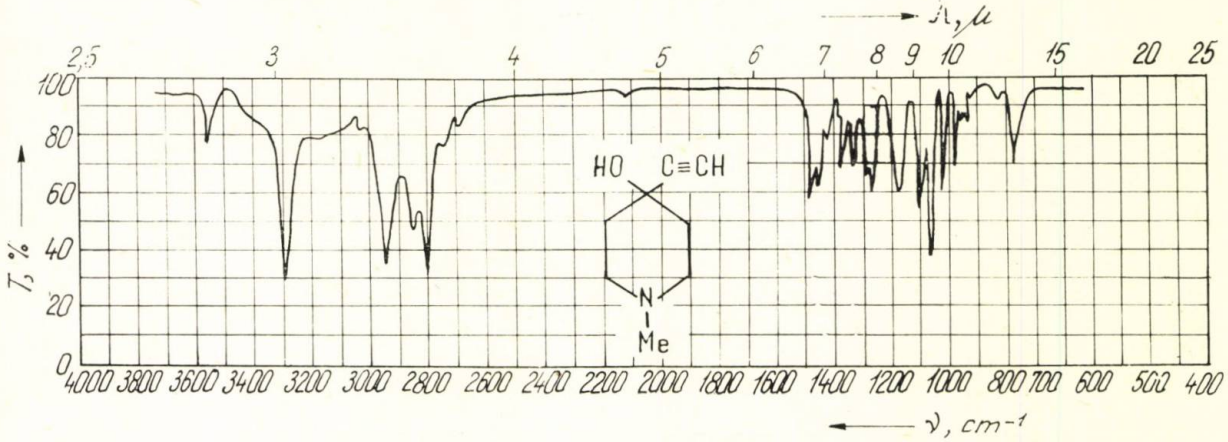



Fig. 1. Spectrul IR al 1-metil-4-etinil-4-piperidinolului.

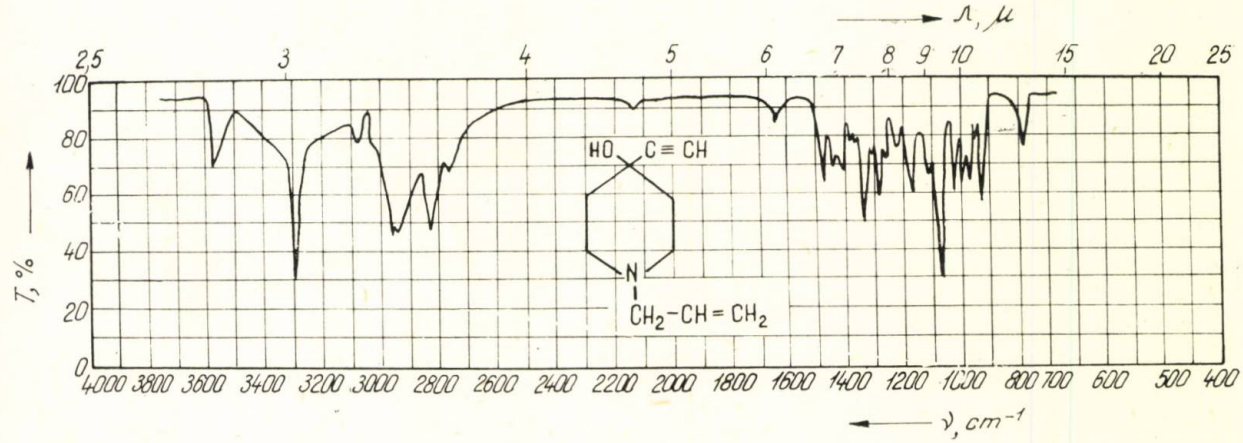



Fig. 2. Spectrul IR al 1-alil-4-etinil-4 piperidinolului.

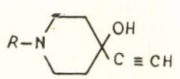



**Tabela 1**

| Nr. crt. | R | Randament, % | P.t., °C | P.f., °C/mmHg | Analiză, % azot | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | calculat | găsit |
| 1 | Me | 50,3 | 123 (subl.) | — | 10,07 | 10,22 |
| 2 | n-Pr | 48,5 | 52,5 | 100/2 | 8,38 | 8,18 |
| 3 | n-Bu | 43,7 | — | 107—9/2 | 7,73 | 8,01 |
| 4 | alil | 53,0 | 72,5—3 | 102/2 | 8,48 | 8,36 |


1. Nazarov, I. N., Mokhir, I. A., Unkovski, B. V. și Gusakova, G. S. În: Zhur. obshchei Khim., **29**, 1959, p. 1 867.
2. Nazarov, I. N. și Raigorodskaia, V. I. În: Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdel, khim., Nauk., 1948, p. 631.
3. Nazarov, I. N., Sarifkanov, A. S. și Sabaev, T. G. În: Zhur. obshchei, khim., **30**, 1960, p. 2 904.
4. Sarifkanov, A. S. și Ibranov, P. S. În: Khim. i khim. Tekhnol., Alma-Ata, **2**, 1964, p. 195; C.A., **63**, 1965, p. 18019 c.
5. Harper, N. J. și Fullerton, S. E. În: J. Medicin Pharmaceut. Chem., **4**, 1961, p. 297.
6. Prostakov, N. S. și Kuricev, V. A. În: Khim. Geterotsikl. Soedin., Akad. Nauk Latv. SSR, 1965, p. 850.
7. Nazarov, I. N., Raigorodskaia, V. I. și Rudenko, V. A. În: Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk, 1949, p. 68.
8. Nazarov, I. N. și Vartanian, S. A. În: Zhur. Obschei Khim., **22**, 1952, p. 1 668.
9. Vartanian, S. A. și Shagbatian, S. L. În: Khim. Geterotsikl. Soedin., Akad. Nauk Latv. SSR, 1966, p. 427.
10. Bărbulescu, N. și Greff, C. În: Rev. Chim. **17**, 1966, p. 202.
11. Bărbulescu, N., Greff, C. și Bălăiță, C. În: Rev. Chim. **21**, nr. 4, 1969, p. 193.

I. Niederkorn şi Gh. Circo

# OBŢINEREA BIOXIDULUI DE URANIU SINTERIZABIL

În ultimul timp, capătă o răspîndire tot mai largă utilizarea bioxidului de uraniu sub formă de pastile sinterizate drept combustibil nuclear independent, dacă acesta este îmbogăţit sau nu în izotopul 235 al uraniului. Pulberea de bioxid de uraniu întrebuinţată în acest scop trebuie să corespundă unor condiţii de compoziţie granulometrică şi de structură care să asigure o densitate cît mai mare a pastilelor sinterizate.

Din literatura de specialitate nu reies clar factorii care determină obţinerea unor structuri şi granulometrii dorite. Totuşi, în lucrările lui Dawson şi Landsperskii [2,6] se menţionează că un rol important îi revine *p*H-ului final, condiţiilor termice, care au avut loc la precipitarea diuranatului de amoniu din soluţii şi la transformarea acestuia în bioxid de uraniu prin reducere cu hidrogen. Date cantitative referitoare la condiţii tehnologice de fabricare, de asemenea, nu s-au publicat într-un mod edificator. Reiese necesitatea stabilirii tuturor factorilor fizico-chimici care concură la asigurarea unei structuri fizico-granulometrice bine stabilite, necesară fabricării combustibilului nuclear.

În lucrarea de faţă se prezintă unele date experimentale privind viteza de decantare şi filtrare a diurantului de amoniu precipitat din soluţii de azotat de uranil, de diferite concentraţii şi la diferite temperaturi, prin adăugarea continuă, dar variabilă, a soluţiei concentrate de amoniac. Datele experimentale se referă, de asemenea, la variaţia greutăţii specifice aparente, precum şi a pierderilor în greutate a probelor de diurant de amoniu, în funcţie de condiţiile de precipitare, respectiv a oxizilor de uraniu, în funcţie de temperatura de calcinare realizată în atmosferă de aer şi argon.

Prin dizolvarea trioxidului de uraniu în acid azotic, luat în cantităţi stoichiometrice, s-au preparat soluţii de azotat de uranil cu concentraţii de 50, 100, 150 şi 200 g U/l. La cantităţi de 200 ml din aceste soluţii s-a adăugat, sub agitare permanentă şi constantă, soluţie concentrată de amoniac, pînă la atingerea unui $p\mathrm{H} = 8{,}5$. Adăugarea cantităţii necesare de amoniac s-a făcut timp de 2, 10, 20 şi 30 min, asigurînd o viteză de precipitare variabilă a diuranatului de amoniu. Aceste operaţii s-au realizat cu soluţii avînd temperaturi de 20, 40, 60 şi 80°C. După atingerea unui $p\mathrm{H} = 8{,}5$, soluţia împreună cu precipitatul obţinut a fost introdusă în cilindri gradaţi, unde s-a urmărit viteza de decantare a diuranatului de amoniu, menţinînd temperatura în continuare constantă.

Pe baza măsurătorilor efectuate s-au construit curbele de decantare ale diuranatului de amoniu prezentate în figurile 1—4. Din aceste date se observă că atît viteza de decantare cît şi densificarea maximă a precipitatului depind de viteza de precipitare şi de temperatura la care aceasta se realizează. Concentraţia azotatului de uranil în soluţie, în limitele de 50—200g U/l, exercită o influenţă mai puţin pregnantă asupra acestor factori. Se poate constata, de asemenea, că viteza şi temperatura de precipitare influenţează într-o măsură mai redusă atunci cînd creşte concentraţia soluţiilor iniţiale, curbele extreme fiind mai apropiate.

În figura 1, care reprezintă curbele de decantare a diurantului de amoniu precipitat din soluţie de 50 g U/l, se vede că la 60—80°C şi la durata de 20—30 min de adăugare a amoniacului (deci la o viteză mică de precipitare), se atinge densificarea maximă a preci-

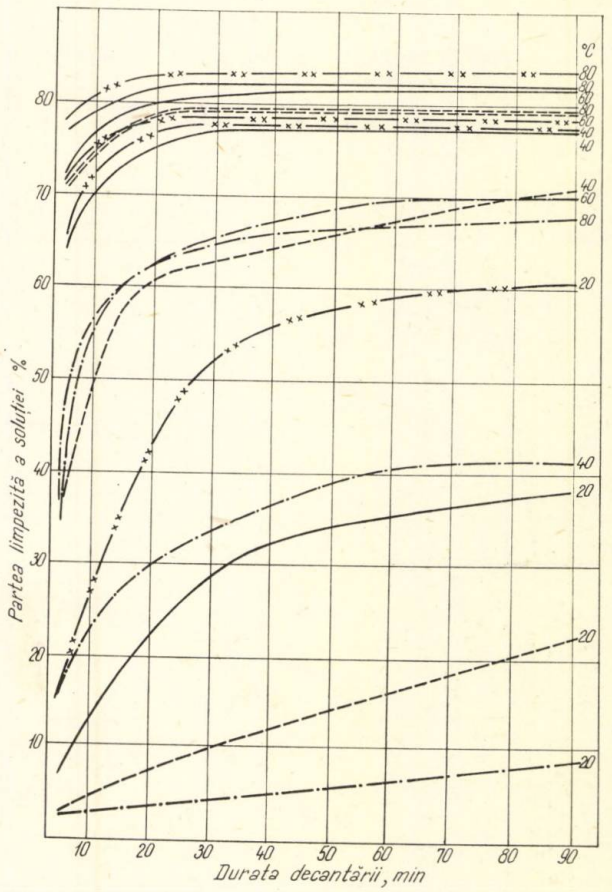



Fig. 1. Viteza de decantare a diuranatului de amoniu precipitat din soluţie de 50 g U/l:

— · — · — precipitat la 2 min; — — — — precipitat la 10 min; ——— precipitat la 20 min; —— xx —— xx precipitat la 30 min.

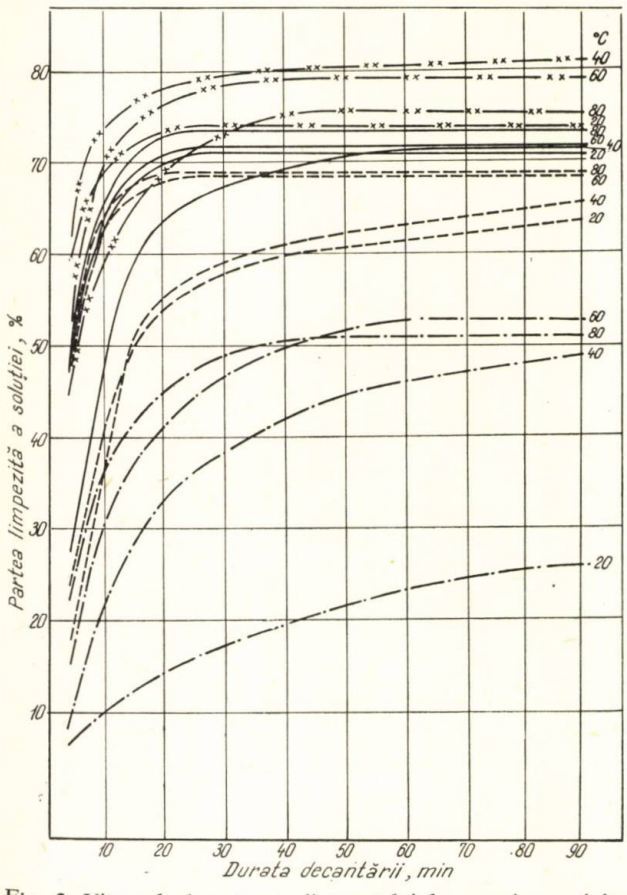



Fig. 2. Viteza de decantare a diuranatului de amoniu precipitat din soluții de 100 g U/l.

—·—·—·— precipitat la 2 min; — — — — precipitat la 10 min; ——— precipitat la 20 min; —xx—xx— precipitat la 30 min.

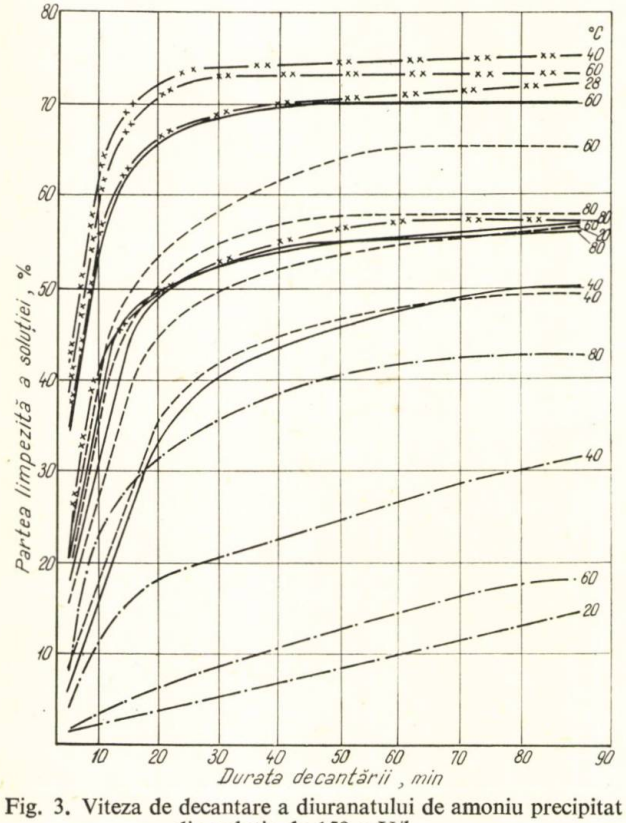



Fig. 3. Viteza de decantare a diuranatului de amoniu precipitat din soluție de 150 g U/l.

—·—·—·— precipitat la 2 min; — — — — precipitat la 10 min; ——— precipitat la 20 min; —xx—xx— precipitat la 30 min;

pitatului, cînd partea limpede a soluției reprezintă peste 80%. În același timp, la temperaturi de 20°C și la viteze mai mari de precipitare, decantarea diuranatului nu se oprește nici după 90 min, partea limpezită a soluției fiind mai puțin de 20%.

La creșterea concentrației soluției de azotat de uranil de la 50 la 200 g U/l sedimentarea precipitatului se oprește nu la 85% ci la 65%, din volumul inițial al amestecului solid—lichid.

Este de remarcat însă faptul că durata atingerii unei densificări maxime aproape nu depinde de concentrația soluțiilor. După cum se vede în figurile 1—4, după punctul care reprezintă 30 min de decantare, aproape în toate cazurile curbele se aplatizează simțitor.

Pentru măsurarea vitezei de filtrare a precipitatului de diuranat, s-au utilizat aceleași probe care au servit pentru determinarea vitezei de decantare, precipitatul fiind amestecat cu partea limpezită a soluției și introdus în filtru pe hîrtie. Filtrarea s-a efectuat întotdeauna la aceeași depresiune de circa 15 mm Hg, măsurînd timpul care s-a scurs pînă în momentul îndepărtării soluției filtrabile de pe precipitat (acest moment a fost determinat vizual după schimbarea nuanței de culoare a precipitatului). Datele experimentale calculate în kg de diuranat pe $m^2$ de suprafață de filtrare per oră ($kg/m^2/h$) se prezintă în tabela 1.

Din datele tabelei 1 reiese că viteza de filtrare a diuranatului de amoniu este, în cea mai mare măsură, influențată de temperatura și de durata precipitării. Filtrabilitatea precipitatului nu este proporțională cu concentrația soluției inițiale, datorită creșterii stratului de diuranat pe filtru. În condițiile de precipitare studiate, filtrabilitatea precipitatului oscilează între 12 și 720 $kg/m^2/h$ pentru soluție de 50 g U/l precipitat la temperatura de 20°C, cu durata de 2 min, respectiv

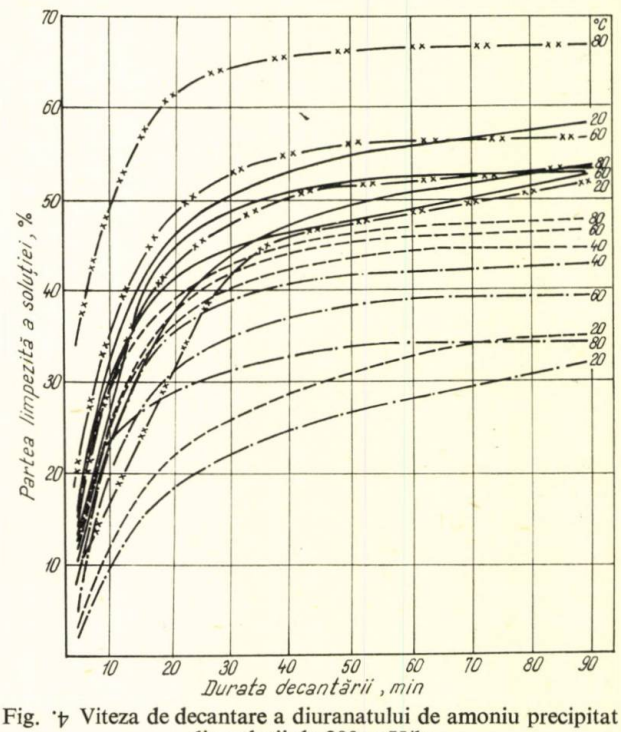



Fig. 4. Viteza de decantare a diuranatului de amoniu precipitat din soluții de 200 g U/l:

—·—·— precipitat la 2 min; — — — precipitat la 10 min; — precipitat la 20 min; —xx—xx— precipitat la 30 min.

**Tabela 1**

FILTRABILITATEA DIURANATULUI DE AMONIU, ÎN kg/m²/h, FUNCȚIE DE DIFERIȚI FACTORI

| Concentrația soluției, g U/l | Durata de precipitare, min | Temperatura de precipitare, °C | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 20 | 40 | 60 | 80 |
| 50 | 2 | 12 | 17 | 60 | 60 |
| | 10 | 24 | 60 | 120 | 120 |
| | 20 | 30 | 120 | 240 | 258 |
| | 30 | 40 | 240 | 300 | 360 |
| 100 | 2 | 24 | 48 | 80 | 120 |
| | 10 | 80 | 80 | 120 | 240 |
| | 20 | 120 | 120 | 240 | 480 |
| | 30 | 240 | 480 | 480 | 720 |
| 150 | 2 | 45 | 56 | 52 | 120 |
| | 10 | 120 | 60 | 180 | 180 |
| | 20 | 180 | 144 | 240 | 240 |
| | 30 | 240 | 360 | 360 | 360 |
| 200 | 2 | 80 | 96 | 120 | 240 |
| | 10 | 80 | 120 | 160 | 240 |
| | 20 | 160 | 120 | 240 | 240 |
| | 30 | 160 | 240 | 480 | 480 |

pentru soluție de 100 g U/l precipitat la temperatura de 80°C, cu durata de 30 min.

În a doua parte a lucrărilor efectuate, s-a studiat variația greutății specifice aparente a diuranatului de amoniu obținut în condițiile de precipitare menționate.

În acest scop, diuranatul de amoniu a fost uscat la 105°C, după ce i s-a determinat greutatea specifică aparentă. Rezultatele măsurărilor se prezintă în tabela 2, din care se observă că greutatea specifică aparentă scade cu creșterea temperaturii de precipitare. Variația concentrației soluțiilor inițiale pînă la 150 g U/l are o influență substanțială, însă la creșterea mai departe a concentrației, această influență nu se mai constată. Din datele prezentate se vede că, în limitele condițiilor de precipitare studiate, greutatea specifică aparentă a diuranatului de amoniu variază între 0,37 și 1,09 g/cm³.

În scopul obținerii bioxidului de uraniu cu o granulație cît mai fină, s-a studiat influența temperaturii și a atmosferei de calcinare a diuranatului de amoniu asupra variației greutății specifice aparente și asupra pierderilor în greutate a probelor.

Din determinările prezentate în tabela 2 se observă că greutatea specifică aparentă a oxizilor rezultați prin calcinarea diuranatului de amoniu la 500, 600 și 700°C în aer și atmosferă de argon este influențată de greutatea specifică inițială a materialului, păstrîndu-se o proporționalitate sistematică. În toate cazurile studiate, la calcinarea pînă la 500°C densitatea probelor crește cel mult cu 65%, în cazul soluției de 50 g U/l, la temperatura de 20°C și viteza de precipitare 2 min, iar cu creșterea concentrației soluțiilor inițiale descrește treptat. Aceasta însă este valabilă numai pentru diuranatul precipitat la temperatura de 20°C. La temperaturi mai ridicate de precipitare (40, 60 și 80°C) se constată o creștere a greutății specifice aparente, independent de concentrația soluțiilor, valorile absolute fiind însă mai mici. Pentru diuranat, precipitat din soluții de 50 g U/l, se observă o tendință de descreștere a densității după calcinare la 600 și 700°C, față de cea la 500°C în atmosferă de aer; în atmosferă de argon însă se constată fenomenul invers. Pentru diuranatul obținut din soluții de 100, 150 și 200 g U/l se sesizează o tendință de descreștere a greutății specifice aparente a probelor atît în atmosferă de aer, cît și în argon.

Greutăți specifice aparente maximale s-au atins la oxizii obținuți din diuranat de amoniu precipitat din soluții de 100 și 150 g U/l, la temperatura de 20°C și la viteze mari de precipitare (durata de precipitare 2 min). Aceste valori oscilează între 1,2 și 1,5 g/cm³.

Variația greutății probelor de diuranat de amoniu (exprimate în %) (obținute în condițiile de precipitare arătate) s-a studiat pe aceleași probe care au servit pentru determinările menționate. Rezultatele obținute se prezintă în tabela 3.

La tratament termic diuranatul de amoniu suferă următoarele modificări fizico-chimice:

1. La 100—150°C se îndepărtează apa higroscopică și parțial cea de cristalizare.
2. La 260°C începe descompunerea sării.
3. Peste 400°C, în atmosferă de aer, diuranatul de amoniu se descompune, cu formarea unui oxid superior bioxidului de uraniu, după schema:

$$9(NH_4)_2U_2O_7 \rightarrow 6\ U_3O_8 + 14\ NH_3 + 2\ N_2 + 15\ H_2O.$$

4. În atmosferă de argon însă și peste 500°C, datorită degajării amoniacului și a pirolizei acestuia, se obține bioxid de uraniu:

$$(NH_4)_2U_2O_7 \rightarrow 2UO_3 + 2NH_3 + H_2O$$
$$3\ UO_3 \rightarrow U_3O_8 + 1/2\ O_2$$
$$2\ NH_3 \rightarrow N_2 + 3\ H_2$$
$$U_3O_8 + 2\ H_2 \rightarrow 3\ UO_2 + 2\ H_2O$$

După cum reiese din tabela 3, greutatea probelor descrește de la 21%, în cadrul soluțiilor de 50 g U/l, la 26%, în cadrul soluțiilor 150 g U/l. Trecînd la soluții de 200 g U/l, greutatea probelor nu se mai schimbă față de soluțiile de 150 g U/l, independent de temperatura și de viteza de precipitare.

În cadrul acelorași concentrații, pierderile descresc cu descreșterea vitezei de precipitare, adică la o viteză mai mare de precipitare este posibil ca cristalul format să conțină mai multe substanțe volatile (amoniac, apă) care la descompunerea termică se elimină.

Temperatura de precipitare a diuranatului influențează foarte puțin asupra acestor pierderi, ducînd la o scădere neesențială a acestora cu creșterea temperaturii de la 20 la 80°C.

Se poate constata că pierderile în greutate a probelor de la 500 la 700°C se schimbă foarte puțin, avînd însă o tendință de creștere ușoară.

Pe baza datelor obținute, se poate constata că pierderile experimentale sînt mult mai mari decît cele obținute pe baza schemei de descompunere a diuranatului arătate.

De asemenea, se poate aprecia că conținutul substanțelor volatile în toate probele obținute sînt mai mari decît cele teoretice. Faptul că variația

**Tabela 2**

VARIAȚIA GREUTĂȚII SPECIFICE APARENTE A DIURANATULUI DE AMONIU, RESPECTIV A OXIZILOR DE URANIU, g/cm³

| Temp. de precip. a ADU | Temp. de uscare sau calcinare, °C | Atm. de calcinare | Concentrația soluției și durata precipitării diuranatului | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 50 g/l | | | | 100 g/l | | | | 150 g/l | | | | 200 g/l | | | |
| | | | 2' | 10' | 20' | 30' | 2' | 10' | 20' | 30' | 2' | 10' | 20' | 30' | 2' | 10' | 20' | 30' |
| 20°C | 105 | Aer | 0,75 | 0,91 | 0,91 | 0,59 | 0,99 | 0,55 | 0,57 | 0,53 | 1,00 | 0,88 | 0,50 | 0,66 | 1,09 | 0,83 | 0,81 | 0,86 |
| | 500 | Aer | 1,26 | 1,42 | 1,23 | 0,56 | 1,38 | 0,71 | 0,68 | 0,65 | 1,43 | 0,98 | 0,93 | 0,87 | 1,04 | 0,89 | 0,85 | 0,88 |
| | | Arg. | 0,69 | 1,00 | 1,04 | 0,69 | 1,49 | 0,79 | 0,70 | 0,63 | 1,42 | 1,00 | 0,89 | 0,80 | 1,00 | 0,85 | 0,81 | 0,85 |
| | 600 | Aer | 1,21 | 1,36 | 1,16 | 0,54 | 1,34 | 0,71 | 0,65 | 0,68 | 1,32 | 0,92 | 0,87 | 0,81 | 1,04 | 0,87 | 0,80 | 0,82 |
| | | Ar. | 0,91 | 1,08 | 1,10 | 0,77 | 1,41 | 0,73 | 0,65 | 0,62 | 1,40 | 0,93 | 0,87 | 0,78 | 0,99 | 0,61 | 0,70 | 0,82 |
| | 700 | Aer | 1,23 | 1,04 | 1,00 | 0,70 | 1,35 | 0,71 | 0,67 | 0,72 | 1,35 | 0,89 | 0,83 | 0,79 | 1,04 | 0,89 | 0,81 | 0,86 |
| | | Ar. | 0,97 | 1,20 | 1,00 | 0,52 | 1,53 | 0,66 | 0,77 | 0,68 | 1,23 | 0,80 | 0,74 | 0,77 | 0,96 | 0,68 | 0,73 | 0,74 |
| 40°C | 105 | Aer | 0,95 | 0,51 | 0,40 | 0,42 | 0,60 | 0,50 | 0,52 | 0,56 | 0,79 | 0,68 | 0,68 | 0,62 | 0,82 | 0,78 | 0,72 | 0,72 |
| | 500 | Aer | 1,14 | 0,67 | 0,69 | 0,69 | 0,86 | 0,77 | 0,74 | 0,70 | 1,16 | 0,96 | 0,83 | 0,82 | 0,98 | 0,88 | 0,85 | 0,84 |
| | | Ar. | 0,86 | 0,67 | 0,57 | 0,62 | 0,84 | 0,68 | 0,64 | 0,62 | 1,20 | 0,94 | 0,76 | 0,88 | 0,86 | 0,84 | 0,78 | 0,78 |
| | 600 | Aer | 0,83 | 0,60 | 0,72 | 0,68 | 0,80 | 0,67 | 0,65 | 0,65 | 1,06 | 0,91 | 0,81 | 0,94 | 0,95 | 0,34 | 0,80 | 0,79 |
| | | Ar. | 1,26 | 0,72 | 0,66 | 0,72 | 0,85 | 0,71 | 0,69 | 0,67 | 1,08 | 0,64 | 0,78 | 0,89 | 0,82 | 1,67 | 0,78 | 0,79 |
| | 700 | Aer | 0,77 | 0,65 | 0,76 | 0,71 | 0,88 | 0,77 | 0,87 | 0,79 | 1,10 | 0,88 | 0,79 | 0,93 | 0,93 | 0,82 | 0,78 | 0,79 |
| | | Ar. | 0,72 | 0,62 | 0,73 | 0,70 | 0,71 | 0,70 | 0,92 | 0,94 | 1,04 | 0,89 | 0,70 | 0,71 | 0,86 | 0,58 | 0,72 | 0,77 |
| 60°C | 105 | Aer | 0,44 | 0,38 | 0,37 | 0,49 | 0,65 | 0,47 | 0,47 | 0,55 | 0,98 | 0,57 | 0,60 | 0,60 | 0,72 | 0,71 | 0,69 | 0,67 |
| | 500 | Aer | 0,77 | 0,71 | 0,81 | 0,79 | 0,84 | 0,79 | 0,67 | 0,60 | 1,31 | 0,81 | 0,86 | 0,82 | 0,99 | 0,86 | 0,85 | 0,77 |
| | | Ar. | 0,54 | 0,51 | 0,50 | 0,51 | 0,83 | 0,59 | 0,63 | 0,63 | 0,87 | 0,76 | 0,73 | 0,67 | 0,80 | 0,76 | 0,83 | 0,74 |
| | 600 | Aer | 0,77 | 0,70 | 0,74 | 0,78 | 0,83 | 0,60 | 0,60 | 0,67 | 1,28 | 0,78 | 0,76 | 0,77 | 0,99 | 0,84 | 0,92 | 0,76 |
| | | Ar. | 0,63 | 0,53 | 0,49 | 0,54 | 0,76 | 0,55 | 0,58 | 0,60 | 1,34 | 0,73 | 0,74 | 0,78 | 0,98 | 0,85 | 0,87 | 0,77 |
| | 700 | Aer | 0,76 | 0,71 | 0,65 | 0,58 | 0,80 | 0,61 | 0,58 | 0,56 | 1,28 | 0,80 | 0,80 | 0,79 | 1,00 | 0,85 | 0,88 | 0,76 |
| | | Ar. | 0,77 | 0,64 | 0,60 | 0,80 | 1,00 | 0,69 | 0,63 | 0,50 | 1,18 | 0,71 | 0,63 | 0,50 | 0,87 | 0,83 | 0,78 | 0,76 |
| 80°C | 105 | Aer | 0,39 | 0,39 | 0,47 | 0,39 | 0,64 | 0,45 | 0,46 | 0,43 | 0,74 | 0,59 | 0,61 | 0,59 | 0,65 | 0,67 | 0,60 | 0,72 |
| | 500 | Aer | 0,58 | 0,50 | 0,53 | 0,63 | 0,77 | 0,57 | 0,56 | 0,60 | 1,03 | 0,74 | 0,73 | 0,72 | 0,91 | 0,83 | 0,78 | 0,87 |
| | | Ar. | 0,63 | 0,49 | 0,56 | 0,55 | 0,83 | 0,57 | 0,59 | 0,58 | 1,06 | 0,74 | 0,73 | 0,74 | 1,89 | 0,73 | 0,78 | 0,79 |
| | 600 | Aer | 0,55 | 0,50 | 0,53 | 0,62 | 0,73 | 0,56 | 0,55 | 0,55 | 1,34 | 0,77 | 0,76 | 0,78 | 0,89 | 0,79 | 0,74 | 0,83 |
| | | Ar. | 0,63 | 0,51 | 0,55 | 0,54 | 0,85 | 0,62 | 0,59 | 0,61 | 0,83 | 0,63 | 0,62 | 0,63 | 0,93 | 0,83 | 0,77 | 0,80 |
| | 700 | Aer | 0,59 | 0,54 | 0,54 | 0,67 | 0,73 | 0,56 | 0,56 | 0,55 | 0,97 | 0,73 | 0,73 | 0,70 | 0,95 | 0,81 | 0,74 | 0,83 |
| | | Ar. | 0,89 | 0,63 | 0,75 | 0,62 | 1,09 | 0,65 | 0,59 | 0,58 | 1,03 | 0,69 | 0,75 | 0,76 | 0,89 | 0,90 | 0,79 | 0,77 |

**Tabela 3**

VARIAȚIA GREUTĂȚII DIURANATULUI DE AMONIU DUPĂ CALCINARE, %

| Temp. de pp a ADU | Temp. de calcinare a diuranatului | Atm. de calcinare | Concentrația soluției și durata precipitării diuranatului | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 50 g/l | | | | 100 g/l | | | | 150 g/l | | | | 200 g/l | | | |
| | | | 2' | 10' | 20' | 30' | 2' | 10' | 20' | 30' | 2' | 10' | 20' | 30' | 2' | 10' | 20' | 30' |
| 20°C | 500 | Aer | 21,9 | 19,3 | 17,5 | 15,9 | 22,8 | 18,3 | 16,8 | 16,9 | 25,7 | 20,6 | 19,9 | 17,3 | 25,5 | 22,6 | 17,8 | 19,2 |
| | | Ar. | 17,7 | 21,6 | 17,7 | 15,2 | 25,1 | 32,5 | 19,0 | 18,0 | 26,2 | 21,1 | 20,4 | 17,9 | 25,8 | 22,8 | 17,6 | 19,3 |
| | 600 | Aer | 23,2 | 20,7 | 18,6 | 17 | 23,4 | 19,4 | 18,2 | 18,0 | 26,7 | 22,0 | 21,3 | 19,2 | 26,5 | 23,8 | 19,0 | 20,2 |
| | | Ar. | 18,1 | 22,6 | 18,0 | 16,0 | 24,2 | 20,0 | 19,0 | 18,5 | 27,0 | 18,7 | 25,0 | 19,1 | 26,5 | 23,6 | 18,5 | 20,0 |
| | 700 | Aer | 23,0 | 17,5 | 15,1 | 16,1 | 23,6 | 19,6 | 17,1 | 14,3 | 26,9 | 22,0 | 21,4 | 19,3 | 26,8 | 24,0 | 19,0 | 20,0 |
| | | Ar. | 23,5 | 21,0 | 18,8 | 17,4 | 25,4 | 20,0 | 19,8 | 18,9 | 27,2 | 23,0 | 21,6 | 19,5 | 27,6 | 24,4 | 19,4 | 21,0 |
| 40°C | 500 | Aer | 16,1 | 15,2 | 15,1 | 15,0 | 20,5 | 17,9 | 17,7 | 17,3 | 24,2 | 21,2 | 17,1 | 13,5 | 22,8 | 21,0 | 20,1 | 16,7 |
| | | Ar. | 14,5 | 15,0 | 14,9 | 14,7 | 21,4 | 19,3 | 19,2 | 18,6 | 33,1 | 23,2 | 18,6 | 31,7 | 23,9 | 21,9 | 21,0 | 18,0 |
| | 600 | Aer | 17,8 | 17,0 | 16,9 | 17,5 | 21,2 | 19,2 | 18,9 | 18,7 | 25,5 | 25,5 | 25,5 | 19,0 | 24,1 | 22,2 | 20,4 | 18,1 |
| | | Ar. | 18,5 | 15,4 | 15,7 | 15,2 | 21,8 | 19,7 | 19,5 | 19,1 | 25,2 | 23,1 | 19,2 | 22,2 | 24,3 | 35,6 | 21,7 | 18,6 |
| | 700 | Aer | 18,0 | 17,3 | 17,2 | 14,5 | 21,5 | 19,5 | 19,1 | 21,1 | 26,0 | 24,0 | 22,8 | 19,1 | 24,3 | 19,8 | 21,5 | 18,5 |
| | | Ar. | 17,9 | 17,4 | 17,2 | 17,5 | 19,8 | 19,7 | 21,2 | 22,7 | 26,1 | 23,2 | 19,5 | 28,2 | 24,6 | 22,8 | 22,0 | 18,8 |
| 60°C | 500 | Aer | 16,0 | 17,1 | 19,1 | 17,4 | 20,8 | 18,0 | 17,5 | 17,0 | 25,5 | 20,8 | 19,7 | 18,7 | 22,8 | 21,4 | 13,8 | 18,0 |
| | | Ar. | 15,4 | 15,2 | 15,3 | 14,4 | 22,0 | 19,5 | 18,7 | 18,6 | 26,8 | 20,6 | 21,0 | 20,6 | 23,1 | 22,0 | 20,0 | 18,9 |
| | 600 | Aer | 17,4 | | 19,2 | 18,4 | 22,0 | 19,6 | 18,8 | 18,8 | 27,0 | 21,9 | 21,4 | 20,6 | 24,1 | 22,3 | 21,0 | 19,7 |
| | | Ar. | 15,7 | 15,5 | 15,6 | 15,1 | 22,2 | 19,7 | 19,1 | 18,9 | 27,2 | 22,0 | 21,4 | 20,8 | 24,6 | 23,0 | 21,4 | 20,2 |
| | 700 | Aer | 17,5 | 17,6 | 16,4 | 16,5 | 22,0 | 19,8 | 18,9 | 18,6 | 27,0 | 22,0 | 21,5 | 20,5 | 24,4 | 23,0 | 21,1 | 19,8 |
| | | Ar. | 17,0 | 16,9 | 15,5 | 17,8 | 23,6 | 20,0 | 20,4 | 19,9 | 27,8 | 23,0 | 22,0 | 21,8 | 24,7 | 23,4 | 21,5 | 20,4 |
| 80°C | 500 | Aer | 17,2 | 15,8 | 15,4 | 15,7 | 19,8 | 18,7 | 17,3 | 19,9 | 25,9 | 22,2 | 21,8 | 21,4 | 24,4 | 22,1 | 20,4 | 19,7 |
| | | Ar. | 16,0 | 15,5 | 15,1 | 15,9 | 21,0 | 19,2 | 18,8 | 19,4 | 26,0 | 22,0 | 21,8 | 21,7 | 25,0 | 22,1 | 21,7 | 19,9 |
| | 600 | Aer | 18,4 | 16,5 | 16,0 | 16,3 | 21,2 | 19,4 | 19,1 | 18,8 | 26,5 | 23,1 | 22,8 | 22,5 | 28,4 | 23,4 | 22,2 | 21,2 |
| | | Ar. | 16,5 | 16,0 | 15,5 | 16,4 | 21,6 | 17,6 | 19,5 | 19,9 | 27,0 | 23,6 | 23,0 | 23,0 | 25,6 | 21,5 | 22,8 | 24,0 |
| | 700 | Aer | 18,0 | 16,5 | 16,2 | 16,3 | 21,2 | 18,7 | 19,2 | 19,7 | 26,5 | 23,4 | 22,8 | 22,4 | 26,0 | 23,9 | 22,7 | 21,4 |
| | | Ar. | 17,7 | 16,2 | 16,5 | 16,7 | 23,2 | 20,8 | 19,7 | 20,5 | 27,5 | 23,7 | 23,2 | 23,0 | 26,5 | 21,9 | 22,5 | 24,3 |

greutății probelor depinde de condițiile de precipitare dovedește că și compoziția chimică a diuranatului este variabilă în funcție de condițiile de precipitare.

Din datele experimentale prezentate se pot trage următoarele concluzii cu caracter aplicativ:

1. Viteza de sedimentare și gradul de densificare maximală a precipitatului s-au atins la soluția de 50 g U/l, la o durată de precipitare de 30 min și o temperatură de 60—80°C, cînd viteza de sedimentare este de 6,5 cm/min gradul de limpezire 80%.

2. Filtrabilitatea maximală a diuranatului de amoniu se atinge la soluția de 100 g U/l, la viteze mici de precipitare, 30 min, și la o temperatură de 80°C, cînd este de 720 kg/cm²/h, iar filtrabilitatea minimă la soluții de 50 g U/l, la viteze de precipitare de 2 min și temperatura de 20°C, cînd este de 12 kg/m²/h.

3. Greutatea specifică aparentă a diuranatului determinată după uscare la 105°C a atins valoarea maximă de 1,09 g/cm³ atunci cînd precipitarea s-a realizat din soluții de 150—200 g U/l, la temperatura de 20°C și viteze mari de precipitare (2 min). Cu creșterea temperaturii de precipitare de la 20 la 80°C, greutatea specifică aparentă scade, avînd la 80°C valoarea de 0,39 g/cm³.

4. La precipitarea diuranatului de amoniu din soluții de azotat de uranil cu soluție de amoniac, temperatura și viteza de precipitare, precum și concentrația inițială a soluțiilor determină proprietățile fizico-chimice ale precipitatului.

5. După tratarea termică a diuranatului la 500°C, greutatea specifică aparentă crește cu maximum 65% în cazul soluțiilor de 50 g U/l, cînd precipitarea s-a efectuat la 20°C, timp de 2 min.

6. Pierderile în greutate la tratarea termică a diuranatului între 500 și 700°C cresc cu creșterea concentrației soluțiilor din care a provenit diuranatul și descresc cu creșterea vitezei de precipitare a diuranatului. Pierderile în greutate a probelor sînt în toate cazurile mai mari decît cele așteptate conform formulei $(NH_4)_2U_2O_7$.

7. Condițiile de precipitare a diuranatului influențează asupra proprietăților sale fizico-chimice și după calcinarea acestuia determinînd și proprietățile oxizilor de uraniu obținuți.

**Bibliografie**


1. Delenge, M. New Nuclear Materials including non-metalic fuels, IAEA., 1963, p. 65.
2. Landsperskii, D. Imrișova, L. N., Semașkova, Z. și Ubranet. New Nuclear Materials including non-metalic fuels, IAEA., 1963, p. 79.
3. Delmas, R. și Holder, S. New Nuclear Materials including non-metalic fuels, IAEA., 1963, p. 95.
4. Hanser, R. și Pornef, A. New Nuclear Materials including non-metalic fuels, IAEA, 1963, p. 137.
5. Yunus, M. New Nuclear Materials including non-metalic fuels, IAEA.-1963, p. 285.
6. Dawson, J. K. și Sowdlu, R. G. Chemical aspects of nuclear, reactors, London, 1963.


◇ ◇ ◇

# O nouă revistă

## ORGANIC MAGNETIC RESONANCE (OMR)

În urma progresului deosebit al metodelor fizice aplicate în studiul structurii combinațiilor chimice și al mecanismelor de reacție, numărul de publicații cu un domeniu de strictă specialitate a crescut foarte mult; apariția unor asemenea publicații este impusă pe de o parte, de numărul impresionant de date stabilite, iar pe de altă parte, de dezvoltarea metodelor fizico-matematice de interpretare a acestor date și de ritmul de perfecționare al aparaturii. Am putea să apreciem că în 1968, peste 80% din publicațiile apărute în domeniul chimiei se bazează pe determinări fizico-chimice ca: determinări de spectroscopie moleculară (IR, V, UV), spectrometrie de rezonanță magnetică nucleară (RMN) și de spin electronic (RES), cromatografie de gaze și spectrometrie de masă. De cele mai multe ori în publicațiile obișnuite, aceste metode sînt combinate pentru obținerea unor informații cît mai complete în scopul determinării structurii sau identificării. În special, în acest scop, spectroscopia RMN și spectrometria de masă dau rezultatele cele mai bune. Dar în afara acestui număr de publicații, apar din ce în ce mai multe lucrări de specialitate profundă care a condus la apariția unor reviste cu domeniu limitat, revista care s-a impus cu succes specialiștilor din domeniul respectiv, citām numai Journal Of Gas chromatography, Organic Mass Spectrometry, Annual Review of NMR spectroscopy. Astfel, apariția unei reviste ca Organic Magnetic Resonance (OMR) în februarie 1969 este o urmare firească a necesității de informare a specialiștilor din ce în ce mai numeroși în toate laboratoarele de cercetare în acest domeniu, deci: rezonanța magnetică nucleară (RMN) rezonanța de cuadrupol nuclear (RQN), rezonanță paramagnetică electronică (RES) și rezonanța diomagnetică sau de ciclotron (RIC).

OMR apare în șase numere anual, care constituie un volum sub forma revistei de comunicări și a unui supliment cu spectre. Editorul principal este Dr. E. Mooney (Univ. Birmingham).

În primul număr al revistei (în limba engleză, germană, franceză) se găsesc articole referitoare la RMN a derivaților trifenil fosforici, a derivaților alenici de fosfor, a derivaților piperidinei, la analiza conformațională a derivaților pinanului și a dioxanului (1,3), și tianului (1,3) și oxatianului (1,3).

Revista conține recenzia primului volum din NMR Spectru and Chemical Structure — W. Urügel Acad. Press, New York (1968), dări de seamă de la conferința RMN de la Chemical Society (17 dec. 1968) al simposionului 7 de RMN de la Nagoya — Japonia (15—17 Nev. 1968), anunțuri comerciale de aparatură, reactivi și cărți.

Suplimentul ORM conține spectrele 0001—0046 a substanțelor studiate în revista ORM, cu indicațiile de lucru respective, ceea ce ajută mult la alcătuirea unei colecții de spectre RMN.

Revista este editată de:
Heyden & Son Ltd. Spectrum House
Alderton Cresent London N.W. 4.

# UTILIZAREA ANALIZOARELOR AUTOMATE TIP „IONOFLUX" LA DOZAREA HCN ÎNTR-O FABRICĂ DE ACID CIANHIDRIC

I. Grigorescu și I. Csizek

La fabricarea fibrelor sintetice poliacrilonitrilice, acidul cianhidric este utilizat ca materie de bază, aceasta impunînd fabricarea lui în instalații industriale, de capacitate din ce în ce mai mare. Avînd în vedere acțiunea puternic toxică a acestui intermediar asupra viețuitoarelor în general, pentru diminuarea riscurilor, transportul și depozitarea impun o serie de măsuri importante, de aceea fabricarea acestuia se recomandă a se face întotdeauna la locul lui de utilizare. Instalația de producere a acidului cianhidric trebuie întreținută perfect etanșă, pentru a împiedica poluarea atmosferei de lucru și a zonelor imediat învecinate, iar exploatarea și întreținerea instalației trebuie făcute de un personal bine calificat. Procesele tehnologice diminuează, de asemenea, riscul de contaminare a mediului.

Dintre cele amintite, întreținerea perfect etanșă a instalației este poate cel mai greu de realizat în practică, datorită, în bună parte, proceselor de coroziune, care în cazul acestei fabricații sînt destul de avansate, fapt care impune supravegherea continuă a atmosferei de lucru din instalație și care se realizează în general prin următoarele metode:

a. **În mod discontinuu,** la intrarea operatorului în zona de amplasare a instalației. În acest caz, pentru determinarea rapidă a concentrației acidului cianhidric din atmosfera de lucru sînt utilizate cu bune rezultate tubușoarele indicatoare tip „Dräger", la care concentrația poluantului poate fi citită după lungimea zonei colorate specific pe care o capătă reactivii din tub, datorită reacției chimice ce are loc între aceștia și acidul cianhidric prezent eventual în zona de lucru.

Avantajul acestei metode constă în aceea că rezultatul determinării se obține rapid (în circa 1—2 min). Dezavantajele metodei constau în precizia destul de redusă a acestuia (circa ± 30% din valoarea citită) pe de o parte, iar pe de altă parte și în aceea că controlul poluării atmosferei se face numai în anumite momente tehnologice, atunci cînd operatorul este nevoit, prin natura tehnologiei, să intre în instalație. Datorită acestui fapt, o defecțiune avînd ca urmare scăpări de poluanți în atmosfera de lucru, ce s-a produs în alt moment decît cel tehnologic, nu este sesizată imediat și astfel se întîrzie și intervenția serviciului de întreținere. Acest lucru poate avea urmări grave, deoarece defecțiunea produsă o dată poate să se accentueze în intervalul de timp ce trece de la apariția defecțiunii pînă la sesizarea și înlăturarea ei.

b. **În mod continuu,** cu analizoare automate, care au următoarele avantaje:

— Indicațiile obținute cu ajutorul acestora asupra concentrației poluantului sînt mai precise (cu anumite precauții se pot atinge precizii de pînă la ± 5%, iar în mod curent se poate lucra cu o precizie de ± 15%).

— În cazul depășirii concentrației maxime admisibile a poluantului din atmosferă, analizoarele automate pot declanșa un semnal de alarmă, avertizînd și mobilizînd astfel serviciul de întreținere, spre înlăturarea defecțiunii apărute.

— Indicația asupra concentrației poluantului prezent în atmosfera de lucru se obține rapid (în circa 1 min.).

— Controlul concentrației poluantului din atmosfera de lucru se efectuează în mod continuu, astfel că apariția unei defecțiuni, datorită căreia se depășește concentrația maximă admisibilă, este semnalizată imediat, ceea ce face posibilă intervenția urgentă a serviciului de întreținere, spre a înlătura defecțiunea apărută.

— Analizoarele automate pot efectua un control discontinuu și periodic asupra mai multor puncte din instalație (pînă la 6 puncte) după un program dinainte stabilit. Acest lucru face posibil controlul întregii instalații cu un număr relativ redus de analizoare.

Față de aceste avantaje, dezavantajele analizoarelor sînt relativ puține. Dintre acestea se citează:

— Pentru o funcționare perfectă a analizorului, acesta cere pentru întreținere cadre calificate și cu experiență, lucru care printr-o bună organizare poate fi obținut fără prea mari dificultăți.

— Principiul fizico-chimic care stă la baza funcționării analizoarelor automate pentru HCN nu este specific și permite indicarea și a altor componente gazoase care sînt prezente eventual în atmosfera de lucru. Acesta este un dezavantaj mare al analizoarelor automate, însă, avînd în vedere avantajele amintite, merită să fie studiată posibilitatea eliminării interferenței altor componente gazoase din atmosfera de lucru și în frecvente cazuri se pot găsi soluții convenabile.

## 1. Principiul de funcționare a analizoarelor automate tip „IONOFLUX" pentru dozarea HCN

Principiul fizico-chimic care stă la baza funcționării analizoarelor automate tip „IONOFLUX" este măsurarea variației conductanței electrice a unui electrolit care a reacționat cu acidul cianhidric absorbit din atmosfera de lucru.

Compoziția și concentrațiile componentelor electrolitului sînt astfel alese, încît variația conductanței electrice a acestuia, în anumite limite, este o funcție liniară a concentrației de acid cianhidric prezent în atmosfera de lucru.

Electrolitul utilizat este o soluție de Br, KBr și HBr în apă distilată. La punerea în contact a electrolitului cu HCN absorbit din atmosfera de lucru supravegheat de analizor, se petrec următoarele modificări în componența electrolitului:

$$HCN + Br_2 \rightarrow BrCN + H^+ + Br^+$$

Aceste modificări determină variația conductanței electrice a electrolitului, variația fiind sesizată de un sistem electric și transmisă unui aparat indicator, a cărui scală este gradată în unități de concentrație pentru HCN din atmosferă (p.p.m. sau mg/m³).

Conductanța electrică a electrolitului variază în funcție de o serie de factori, cum sînt:

— concentrațiile componentelor electrolitului;
— temperatura ambiantă;
— felul și mărimea tensiunii electrice aplicată la bornele celulei de măsurare;
— mărimea și forma celulei de măsurare;
— mărimea și starea electrozilor celulei de măsurare.

Pentru ca variația conductanței electrice să fie determinată numai de concentrația poluantului din atmosfera supravegheată, trebuie luată o serie de precauții pentru eliminarea influenței acelor parametri care nu sînt în legătură cu concentrația poluantului.

Astfel, pentru eliminarea influenței micilor variații ale concentrațiilor componenților electrolitului, variații care pot apărea la prepararea repetată a electrolitului, măsurarea se face într-un sistem diferențial, care dispune de două celule: una de măsurare și una de comparație. Prin celula de comparație trece electrolitul proaspăt, iar prin celula de măsurare trece electrolitul care a fost pus în contact cu poluantul din atmosferă. Pentru a elimina influența mărimii și a formei celulelor și electrozilor, celulele se confecționează cu un volum fix dintr-o sticlă de bună calitate, iar electrozii sînt confecționați dintr-o sîrmă de platină. Ambele celule sînt amplasate într-o baie de ulei termostatată. Influența mărimii tensiunii electrice aplicată la electrozii celulelor și fenomenul de polarizare la electrozi se îndepărtează prin alimentarea ansamblului celulelor de la o

sursă de tensiune alternativă stabilizată, prin care se asigură cîţiva volţi, între electrozii celulelor (circa 4—5 V, cu o frecvenţă de 50 Hz).

Sistemul de măsurare fiind realizat practic în felul descris, variaţiile de conductanţă electrică depind numai de modificările concentraţiilor componenţilor electrolitului, datorită reacţiei ce are loc între electrolit şi poluanţii atmosferici, la punerea în contact a acestora. Modificările de concentraţii ale componenţilor electrolitului depind de următorii factori:

— de concentraţiile iniţiale ale componenţilor electrolitului înainte ca acesta să fie pus în contact cu poluanţii prezenţi în atmosfera supravegheată de analizor;

— de concentraţia poluanţilor prezenţi în atmosferă supravegheată de analizor;

— de debitul aerului absorbit din atmosfera supravegheată de analizor.

Punerea în contact a aerului conţinînd poluanţi cu electrolitul trebuie să fie făcută astfel încît reacţia dintre poluanţi şi electrolit să fie totală. Acest lucru practic este realizat printr-o serpentină de reacţie din sticlă, prin care electrolitul ce a trecut prin celula de comparaţie este antrenat sub formă de picături de aerul absorbit din atmosfera supravegheată; la sfîrşitul serpentinei, picăturile de electrolit reacţionate cu poluanţii din aer curg în celula de măsurare, iar aerul din care au fost absorbiţi poluanţii ce au reacţionat cu electrolitul părăseşte analizorul pe o cale separată.

Debitul aerului şi electrolitul ce trec prin sistemul de celule trebuie să fie constante.

Curgerea cu debit constant a electrolitului se asigură prin trecerea acestuia printr-un tub capilar calibrat, sub influenţa presiunii hidrostatice constante, determinată de diferenţa de nivel dintre vîrful tubului de absorbţie al electrolitului din rezervor şi vîrful capilarului calibrat, prin care se introduce electrolitul în ansamblul de celule. Curgerea cu debit constant a aerului este asigurată printr-o pompă electrică cu membrană vibratoare şi un regulator de presiune cu ulei, iar controlul debitului se face cu un debitmetru cu lichid introdus în circuitul aerului (fig. 1).

Între concentraţiile componenţilor electrolitului, concentraţiile poluanţilor din aerul supravegheat de analizor, precum şi debitele aerului şi electrolitului există o strînsă dependenţă. Valorile referitoare la aceste mărimi sînt date în fişa de etalonare a fiecărui analizor în parte, eliberată de firma producătoare a analizorului respectiv.

Măsurarea variaţiei conductanţei electrice a electrolitului este efectuată cu ajutorul unui circuit electric cu montaj în punte.

Două din braţele punţii sînt constituite din cele două celule menţionate: celula de comparaţie şi celula de măsurare. Celelalte două braţe ale punţii sînt formate din rezistenţe electrice speciale, cu coeficient redus de temperatură. Unul din aceste braţe conţine o rezistenţă variabilă, cu ajutorul căreia se poate aduce puntea în echilibru, cu ocazia verificării periodice a etalonării analizorului. O diagonală a punţii este alimentată de la o sursă de tensiune alternativă stabilizată, iar cealaltă diagonală conţine un microampermetru prevăzut cu un sistem de redresare, ca instrument indicator, a cărui scală este etalonată în unităţi de concentraţie corespunzătoare poluantului din aer (în p.p.m. sau în mg/m³). Instrumentul indicator dispune de un sistem de declanşare a sistemului de alarmă. Valoarea concentraţiei poluantului, la care se declanşează sistemul de alarmă, poate fi aleasă şi reglată la orice valoare din cuprinsul scalei instrumentului indicator.

Partea electrică a analizorului mai conţine şi un sistem de vane electromecanice rotitoare, care se utilizează în cazul cînd analizorul deserveşte mai multe prize de aer, adică atunci cînd supravegherea atmosferei de lucru se face în mai multe puncte ale instalaţiei, în mod discontinuu şi periodic. În acest caz, vanei electromecanice i se mai ataşează şi un sistem indicator al prizelor de aer (fig. 2).

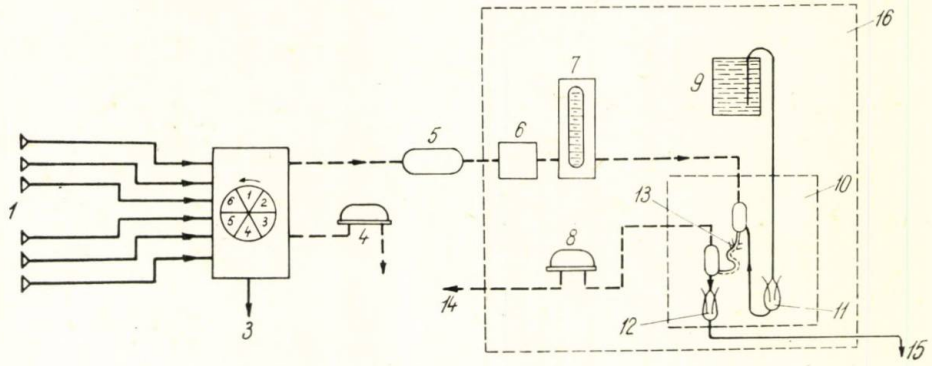



Fig. 1. Circuitele aerului şi electrolitului:

*1* — priză de aer; *2* — distribuitorul prizelor de aer; *3* — legături spre indicatorul prizelor de aer; *4*. *8* — pompe vibratoare; *5* — filtru pentru înlăturarea interferenţelor; *6* — regulator de presiune cu ulei; *7* — debitmetru; *9* — rezervorul electrolitului; *10* — baie de u termostatată; *11* — celula de comparaţie; *12* — celula de măsură; *13* — spirala de reacţie; *14* — ieşirea aerului din analizor; *15* — ieşirea electrolitului din anal. r; *16* — cutia termostatoare a analizorului.

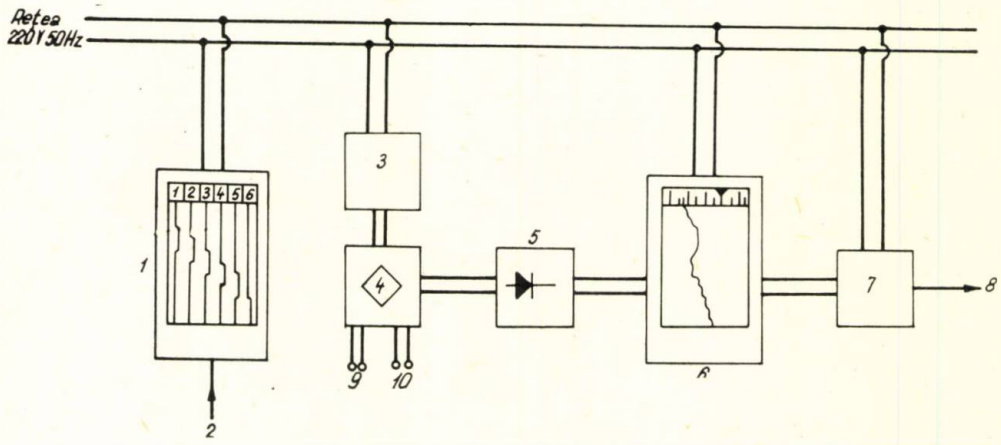



Fig. 2. Schema bloc a sistemului de măsurare:

*1* — indicatorul prizelor de aer; *2* — legături de la distribuitorul prizelor de aer; *3* — sistemul de alimentare a punţii de măsură; *4* — puntea de măsură; *5* — sistemul de redresare a mărimii măsurată; *6* — instrument înregistrator; *7* — sistemul de declanşare a semnalului de alarmă; *8* — legături spre semnalul de alarmă; *9* — legături spre celula de comparaţie; *10* — legături spre celula de măsură.

## 2. Influența altor componente gazoase prezente în atmosferă asupra indicațiilor date de analizor

Din studiul reacțiilor ce se petrec la punerea în contact a electrolitului utilizat cu acidul cianhidric din aerul atmosferei supravegheat de analizor, reacții descrise anterior, se desprind următoarele: variațiile conductanței electrice a electrolitului se datoresc în bună parte concentrației ionilor de hidrogen suplimentari cu mobilitate înaltă, rezultați din HBr disociat, care a apărut ca rezultat al reacției dintre HCN din aer și Br din electrolit.

De aici rezultă că orice alt poluant care este conținut în aerul absorbit și care reacționează cu electrolitul, modificînd concentrația în ioni de hidrogen a acestuia, poate provoca, la anumite concentrații, variația conductanței electrice a electrolitului, deci poate da o indicație falsă.

Desigur că numărul poluanților atmosferici dintr-o instalație de sinteză a fibrelor poliacrilonitrilice este mare, însă în cazul tehnologiei de fabricație a acidului cianhidric, plecînd de la cracarea gazului metan, poluanții atmosferici principali, pe lîngă HCN, sînt numai acetilena și amoniacul.

Din experiențele efectuate de autori în legătură cu influența acetilenei și amoniacului prezenți în aerul atmosferic asupra indicației date de analizor, rezultă următoarele: acetilena prezentă în aerul absorbit de analizor nu are influență asupra indicatorilor analizorului. Concentrațiile la care s-au efectuat experiențele au fost alese la valorile 0,5% vol, respectiv 5% vol acetilenă, ceea ce corespunde la 5 000, respectiv 50 000 p.p.m. acetilenă). Aceste concentrații sînt extrem de mari și nu vor apărea în practică, ținînd cont că după normele din țara noastră de 3,5% vol. acetilenă în aer reprezintă limita minimă de explozivitate (după normele din R. F. a Germaniei această limită este de 2,6% vol.).

Amoniacul prezent în aerul absorbit de analizor influențează puternic asupra indicației date de analizor, făcînd ca aceasta să dea indicație falsă. Astfel, din experiențele efectuate rezultă că prezența amoniacului în aerul analizat într-o concentrație de 12 p.p.m. produce o indicație de 30 p.p.m. HCN. Această influență este inadmisibilă și trebuie eliminată neapărat. Sistemul de eliminare a influenței amoniacului nu trebuie să acționeze asupra acidului cianhidric prezent în aerul analizat.

După o serie de investigații de laborator, s-a ajuns la concluzia că metoda cea mai avantajoasă de eliminare a influenței amoniacului este utilizarea unui filtru, avînd ca umplutură silicagel, cu granule de dimensiuni de 3—6 mm, îmbibate cu acid sulfuric concentrat. Acest filtru elimină total influența amoniacului asupra indicațiilor analizorului și lasă să treacă într-o proporție de minimum 95% (deci aproape total acidul cianhidric prezent în aerul analizat).

Filtrul realizat de autori se prezintă sub forma următoare: carcasa filtrului este constituită dintr-un vas de sticlă cilindrică, cu diametrul de circa 20 mm, lungimea de circa 100 mm, ale cărui capete se termină în două tuburi mai subțiri (circa 6 mm), prin care se absoarbe aerul în analizor.

Introducerea umpluturii se face printr-un orificiu lateral, care se închide după umplere cu un dop ermetic. Poziția de funcționare corectă a filtrului este cea cu axa longitudinală orizontală. Cantitatea de umplutură, silicagel impregnat cu $H_2SO_4$ concentrat, este de circa, 10 g, din care circa 7,5 g, reprezintă silicagel și circa 2,5 g reprezintă $H_2SO_4$ concentrat. Cantitatea maximă de amoniac ce poate fi reținută de umplutură este de circa 0,8 g, ceea ce asigură o durată de funcționare de minimum 6 luni, cu o singură umplutură, într-un regim continuu de funcționare a analizorului. Totuși, din cauza influenței exercitate de umiditatea atmosferică se recomandă schimbarea trimestrială a umpluturii.

Căderea de presiune introdusă de filtru în circuitul de absorbție a aerului este neglijabilă (maximum 5 mm col. $H_2O$).

## 3. Întreținerea și verificarea periodică a analizorului automat

Funcționarea impecabilă a analizoarelor automate nu poate fi concepută fără o întreținere periodică. Lucrările de întreținere se referă în special la menținerea curățeniei tubulaturii din circuitul electrolitului și din circuitul de absorbție a aerului analizat. Fără a menține curățenia acestor căi, nu pot fi menținute debitele de electrolit și de aer la valorile prescrise, lucru ce determină indicarea falsă a concentrațiilor de HCN.

Periodic trebuie reînnoit electrolitul, umplutura filtrului, se revizuiesc etanșeitățile tubulaturii, se schimbă piesele corodate din pompele vibratoare de absorbție etc.

Modul cum se efectuează aceste lucrări este prezentat amănunțit în descrierea analizorului livrat de firma producătoare.

La terminarea lucrărilor de întreținere, trebuie verificată și, dacă este cazul, reglată indicația O a analizorului. Reglajul punctului O se face intercalînd în circuitul aerului filtrul prevăzut pentru acest scop, care reține total HCN din aerul absorbit prin analizor. După reglarea punctului O, se trece la verificarea indicației corecte, cu ajutorul unui amestec-etalon de HCN.

Etaloanele respective se livrează la cerere de către firma producătoare. În timpul experimentărilor efectuate, nu s-au folosit astfel de amestecuri cu concentrații cunoscute, de aceea s-a elaborat o metodă de verificare a indicației analizorului, fără a utiliza amestecuri cu concentrații cunoscute.

Metoda de verificare elaborată constă în aceea că în celula de măsurare se introduce un amestec de electrolit-soluție apoasă de HCN, cu o concentrație aleasă convenabil și cunoscută cu precizie prin titrare. Din valorile debitelor aerului și electrolitului și din concentrația soluției HCN, se poate stabili pe cale teoretică indicația analizorului respectiv. În cazul cînd indicația obținută nu coincide cu valoarea obținută pe cale teoretică, se poate ajusta valoarea debitelor aerului și electrolitului (de regulă debitului aerului), astfel ca indicația obținută să coincidă cu valoarea stabilită pe cale teoretică. Metoda asigură o precizie de circa $\pm$ 10%.

Pentru obținerea și supravegherea corectă a atmosferei din instalație, prizele de aer trebuie amplasate corect. La amplasarea acestora se va ține cont de următoarele:

— prizele de aer se vor amplasa, în primul rînd, în locurile unde, datorită naturii tehnologiei operatorii, au de făcut intervenții dese;

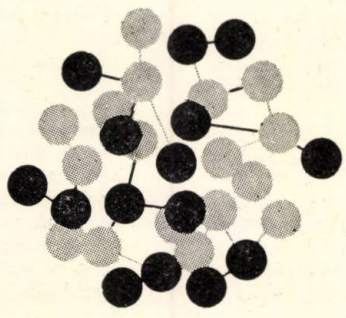
— se vor amplasa prize de aer și în acele regiuni ale instalației unde apar defectări frecvente în instalație. Aceste locuri se vor stabili pe baza experienței cîștigate de către echipele de întreținere, de-a lungul lucrărilor ce s-au efectuat în trecut;

— prizele de aer se amplasează la o înălțime de maximum 2 m;

— legăturile dintre prizele de aer și analizor vor fi confecționate din tuburi din materiale anticorosive. Se va căuta ca lungimea acestor legături să fie cît mai mică (maximum 20 m) și diametrul interior al tubului de legătură să nu fie mai mic de 6 mm.

Dacă analizoarele automate sînt montate corect și punerea în funcțiune s-a făcut corect, cu o bună organizare a lucrărilor de întreținere pot fi menținute în bună stare de funcționare cu eforturi relativ reduse.

Prin datele pe care le furnizează se pot preveni multe accidente grave justificându-se astfel cheltuielile de investiții și de întreținere ale acestor analizoare.



# Am reținut pentru dumneavoastră...

**În industria de medicamente** activitatea de cercetare ce se desfășoară pe plan mondial este în continuă creștere, efectul acesteia reflectîndu-se prin apariția de noi medicamente. În perioada anilor 1940—1967 s-au realizat în principalele țări capitaliste următoarele numere de substanțe medicamentoase noi: 57 în Elveția, 1 în Italia, 38 în Anglia, 22 în Franța, 41 în R. F. a Germaniei și 512 în S.U.A. Cercetări extinse, cu rezultate interesante s-au obținut și în țările socialiste. Dintre substanțele medicamentoase noi realizate în cursul anului care a trecut sînt de menționat următoarele:

— un nou derivat benzotiazolic, și anume monometiliodura 2-(4′piridil) benzotiazolului realizat în R. P. Ungară și denumit H 253 care s-a dovedit activ în combaterea virusului gripal A2 (Singapore 4/57), inhibînd creșterea acestuia la concentrații de 12,5 μg/ml.

— Un nou agent antifungic avînd o toxicitate mai redusă decît Amfotericina B este 5-fluor-citosina care în experimentările chimice efectuate s-a dovedit a fi lipsită de efecte secundare.

— Cefaloglicina, un derivat al cefaloporinei s-a dovedit a fi activ în tratamentul infecțiilor urinare, prin administrare per orală.

— În tratamentul infecțiilor provocate de spirocheți și tripansomone cu ajutorul compușilor organici ai stibiului, folosirea de tris-di-β-β-dimetilcisteina reduce toxicitatea acestuia fără să-i micșoreze activitatea terapeutică.

— Un antiseptic cu spectru larg de acțiune atît împotriva microorganismelor gram pozitive, cît și asupra celor gram-negative s-a dovedit a fi picloxidina care este clorhidratul 1,4-bis [N′-(N′-p-clorfenilamidino) amidino] piperazinei.

— Un interesant inhibitor a lipolizei s-a dovedit a fi 3-(5-piridil) tetrazolul care administrat per oral în doze de 200 mg provoacă o scădere de 50% în concentrația de acizi grași liberi din plasmă.

— În tratamentul viermilor intestinali s-a constatat că tetramisolul respectiv 2, 3, 5, 6, tetrahidro-6-fenil-imidazo (2, 1-6)-tiazolul este foarte activ și lipsit de efecte secundare. Se pare că acțiunea acestui medicament constă din paralizarea viermilor intestinali ca urmare a inhibării producției de acid succinic. Piperazina folosită pînă în prezent pe scară largă în tratamentul viermilor intestinali, are o acțiune similară în sinteza acidului succinic, așa încît folosirea unei terapii combinate cu reducerea dozelor și a efectelor secundare este explicabilă.

— În domeniul bronhodilatorilor, un nou compus denumit decloxizina, care este 1-[2-(2 hidroxietil)-etil]-4 fenilbenzil dietilendiamindiclorhidrat s-a dovedit a avea o acțiune mai îndelungată și efecte secundare mai reduse decît izoprenalina. Decloxizina s-a dovedit a avea de asemenea și proprietăți antihistaminice și antiserotoninice.

— În domeniul medicamentelor antispastice, cercetările din ultimii ani s-au axat pe găsirea unui medicament care să fie lipsit de efectele secundare atît de nedorite ale atropinei. În acest sens s-a realizat iodura de timoniu care este iodura de alfatienil 1 fenil -1-N-metilmorfoliniu-3 propanol.

— În domeniul medicamentelor antitumorale s-a căutat să se obțină derivați mai puțin toxici și mai solubili ai formil-piridin-tiosemicarbazonei. În acest sens, dintre toți derivații încercați, 5-hidroxi-1 formil-izochinolintiosemicarbazona s-a dovedit a avea activitatea cea mai interesantă.

— În tratamentul aritmiilor cardiace un produs la care s-au obținut interesante rezultate chimice îl constituie iodura 1-(3-dietil-metilamoniu-2-hidroxi-*n*-propoxi)naftalinei.

Tot în tratamentul aritmiilor cardiace și a infarctelor miocardice, administrarea lignocainei pe cale intravenoasă s-a dovedit foarte eficace. Singurul dezavantaj al acestui medicament constă în faptul că după declanșarea atacului cardiac administrarea intravenoasă este foarte dificilă. De aceea cercetările în acest domeniu s-au axat pe realizarea unei lignocaine care să poată fi administrată intramuscular cu obținerea unui nivel de concentrație sanguină similar celui realizat la administrarea intravenoasă în cel mai scurt timp posibil. Experiențele efectuate au permis realizarea unei lignocaine injectabile intramuscular, care realizează în plasmă după 15 minute de la administrare un nivel de peste 1 mg pe $cm^3$ ce se menține peste două ore, folosind o doză intramusculară de 200 mg de lignocaină. Este posibil ca pe această cale să se creeze în viitor posibilitatea realizării unor fiole-seringă pe care bolnavii predispuși la infarcte să și le autoadministreze în momentul cînd se simt rău evitîndu-se astfel un deces posibil.

Un interesant produs în combaterea tusei, ce se alfă în prezent în experimentare este DMPP-ul respectiv iodura 1,1 dimetil-4-fenilpiperazinei a cărui activitate terapeutică s-a dovedit a fi proporțională cu doza administrată.

În prevenirea trombozei pînă în prezent nu se cunoaște un medicament cu activitate specifică. Cercetări recente au dovedit că produsul RA433, respectiv 2,4,6 trimorfolin-pirimido-(5,4) pirimidina are o acțiune specifică de prevenirea trombozei provocată experimental de noradrenalină și de derivații acesteia. În prezent sînt în curs cercetări privind modul de acțiune, precum și toxicitatea și efectele secundare ale acestui produs înainte de a fi experimentat clinic, specialiștii punînd noi speranțe în RA433 sau în derivații acestuia în sensul descoperirii unui produs preventiv al acestei maladii deosebit de grave.

**Tendințele recente în activitatea de brevetare** a noutăților tehnico-științifice pe plan mondial a constituit obiectul unei consfătuiri internaționale ce a avut loc în luna decembrie 1968 la Bruxelles. La această consfătuire au participat reprezentanți a 23 de țări, precum și ale unor organizații internaționale de brevete.

Din referatele prezentate au rezultat următoarele aspecte privind legislația brevetelor în diferite țări.

— În S.U.A., de exemplu, legislația nu limitează sub nici o formă persoana care depune cererea de brevet sau obiectul cererii de brevet. Deciziile juridice de pînă acum au exclus însă de la dreptul de a fi brevetate operațiile intelectuale, principiile și descoperirile științifice, invențiile contrare bunelor moravuri, precum și materialele tipărite. De asemenea sînt excluse invențiile cu privire la armele atomice și este în studiu brevetabilitatea programelor calculatoarelor electronice. O altă condiție obligatorie pentru obținerea unui brevet în S.U.A., constă din dovedirea utilității lui. Acest argument este solicitat cu multă exigență atunci cînd obiectul brevetului este un medicament. Pentru determinarea caracterului de noutate al unei invenții se pune de asemenea un accent deosebit pe faptul de a nu fi publicat principiul brevetului în alte țări. O importanță deosebită se acordă în S.U.A. criteriului de originalitate, pentru a nu se înregistra brevete cu îmbunătățiri minore. Cea mai mare atenție în redactarea unui brevet se acordă revendicărilor care delimitează de fapt obiectul invenției. Din acest punct de vedere oficiile de brevete din S.U.A. nu acceptă termeni ca: „conținînd" sau „incluzînd" întrucît îi consideră prea generali. În contradicție cu acest mod de delimitare foarte strînsă a obiectului brevetului în S.U.A. se admite principiul echivalenței, conform căruia orice produs echivalent celui revendicat intră în mod direct sub protecția aceluiaș brevet. De exemplu, o revendicare privitoare la polietilenă ocupă de drept conform principiului echivalenței aceeași revendicare și la polipropilenă. Dacă însă examinatorul brevetului intervine, autorul trebuie să-și restrîngă domeniul revendicărilor înlocuind termenul folosit cu un altul strict limitat. În ceea ce privește descrierea propriu-zisă a brevetului există recomandări care prevăd o

descriere detaliată şi pe cît posibil completă care să permită realizarea şi utilizarea invenţiei. Descrierea trebuie însoţită de desene ori de cîte ori acest lucru este necesar pentru înţelegerea invenţiei.

În ceea ce priveşte stabilirea priorităţii unei invenţii, în S.U.A., aceasta nu coincide cu data înregistrării cererii de brevet. Din acest punct de vedere în S.U.A. se disting trei momente diferite şi anume:

1. momentul concepţiei, adică momentul în care inventatorul posedă toate datele necesare efectuării invenţiei;

2. momentul în care invenţia este realizată practic în condiţii normale de utilizare, dovedindu-i-se utilitatea;

3. momentul înregistrării cererii de brevetarea invenţiei.

În această situaţie prioritate capătă pentru unul şi acelaşi obiect de invenţie cel care poate dovedi prioritate la realizarea practică a invenţiei şi nu cel care a înregistrat-o primul.

Cererile de brevete în S.U.A. sînt examinate în ordinea depunerilor. În anumite cazuri se poate cere o examinare de urgenţă. Examinatorul are obligaţia să formuleze prin primul aviz toate obiecţiunile de fond şi de formă, iar autorul trebuie să răspundă într-un interval de trei luni. Pe baza răspunsului, examinatorul dă un al doilea aviz care constituie un aviz final. În cazul în care autorul cererii de brevet de invenţie nu este de acord cu acest aviz, trebuie să se adreseze în termen de 30 de zile unui for superior de examinare, procedurile de apel fiind costisitoare, în medie peste 600 de dolari pentru o cerere de brevet. După aprobare, brevetul poate suferi unele modificări, după cum urmează:

— erori minore de text sau de desen din vina Oficiului de Brevete care se corectează în mod gratuit pe baza unui certificat;

— erori similare din vina autorului care se corectează în urma achitării unei taxe;

— pentru suprimarea sau modificarea unor revendicări autorul trebuie să ceară reeditarea brevetului.

În prezent se studiază în S.U.A. introducerea următoarelor modificări pentru care nu s-a luat nici o hotărîre definitivă:

— dreptul depunătorului de cerere de a nu fi în acelaşi timp şi inventatorul, obiectului;

— durata protecţiei brevetului limitată la 20 de ani de la data depunerii în loc de 17 ani de la data aprobării, aşa cum este în prezent;

— fixarea unui interval maxim între momentul concepţiei şi cel al înregistrării (de doi ani).

În ţările din vestul Europei, cu prilejul acestei consfătuiri s-au semnalat o serie de deficienţe cu privire la operativitatea cu care se cercetează caracterul de noutate al brevetelor şi cu privire la durata aprobării cererilor de brevete. De asemenea, se semnalează dificultăţile generate de lipsa unei metodologii unitare cu privire la modul de aprobare ale cererilor de brevete în diferite ţări. De exemplu, în R. F. a Germaniei o cerere de brevet se poate înregistra şi publica ca atare în 18 luni de la data înregistrării, examinarea priorităţii putînd dura şapte ani. La cererea autorului însă, brevetul poate fi analizat imediat, fapt pe care legislaţia olandeză, de exemplu, nu îl permite.

În Italia de exemplu, legislaţia actuală bazată pe principiul înregistrării permite inventatorului să dispună imediat de un document care îi permite exploatarea invenţiei. Durata de valabilitate a brevetelor în această ţară este limitată la 15 ani. În ceea ce priveşte produsele farmaceutice este menţionat că nici produsul ca atare şi nici metodele de obţinere nu sînt brevetabile în Italia.

În ţările nordice — Norvegia, Suedia, Danemarca şi Finlanda, legislaţia brevetelor a fost modificată în anul 1968. Prin noua legislaţie, caracterul de noutate a devenit mult mai strict în sensul că orice este accesibil publicului prin orice metodă nu se consideră noutate. Prin noua legislaţie, spre deosebire de Italia şi în mod similar cu R. F. a Germaniei produsele chimice, farmaceutice şi alimentare au devenit brevetabile. Cererile de brevete sînt publicate la 18 luni de la înregistrare ca şi în Olanda, R. F. a Germaniei sau Franţa. Legislaţia ţărilor nordice în domeniul brevetelor este astfel făcută, încît prin înregistrarea unei cereri de brevet într-una din cele trei ţări Norvegia, Suedia şi Danemarca asigură protecţie în toate cele trei ţări, iar pentru protecţia brevetului în Finlanda trebuie depus un text şi în această limbă. În acest mod se reduce pe ansamblul celor trei ţări nordice activitatea de examinare a caracterului de noutate al brevetelor care devine an de an tot mai complexă şi mai dificilă. Se consideră că pentru creşterea operativităţii activităţii de avizare a brevetelor şi pentru asigurarea unei protecţii sporite a revendicărilor aprobate este necesară unificarea legislaţiilor din diferite ţări membre ale Asociaţiei internaţionale pentru protecţia proprietăţii industriale, un prim pas în acest domeniu fiind considerat ca făcut în urma elaborării clasificării internaţionale a brevetelor. Această clasificare, care va permite o cunoaştere mai operativă a stării tehnice dintr-un anumit domeniu, va uşura valorificarea a numeroase brevete care sînt în prezent greu accesibile pe linie internaţională datorită modului diferit de clasificare pe care îl foloseşte fiecare ţară în parte.

**Producţia de etilenă** a crescut în ultimii ani în Europa într-un ritm care a depăşit cu mult prevederile anterioare. Într-un studiu efectuat în anul 1965 se aprecia că la nivelul anului 1968 capacitatea de producţie de etilenă a ţărilor vest-europene va atinge 5 mil. t. În realitate în anul 1968 ţările din vestul Europei dispuneau de o capacitate de producţie de 5,66 mil. t cu mari investiţii în curs, care vor mări capacitatea de producţie la 9,1 mil. t pentru anul 1969—1970. Dacă la această capacitate se mai adaugă şi instalaţiile din ţările socialiste din Europa, capacitatea totală de producţie de etilenă va spori de la 6,37 mil. t în anul 1968 la 10,65 mil. t în anul 1970.

Evoluţia dinamicii de producţie a etilenei în Europa în ultimii cinci ani nu numai că a fost mai rapidă decît pe continentul Nord-American, care deţine în prezent 46 de uzine faţă de 66 cît are Europa în prezent, dar şi prin capacitatea de producţie a noilor instalaţii. Capacitatea medie a ultimelor 15 unităţi de piroliză construite în Europa este de 270 000 t/an etilenă, iar ICI a construit una dintre cele mai mari unităţi de piroliză din lume, cu o capacitate de 450 000 t/an etilenă. În prezent, în Europa se află în curs de construcţie mai multe instalaţii cu capacităţi de producţie între 300 şi 400 000 t/an etilenă.

Ritmul acesta de investiţie nu s-a reflectat şi în instalaţiile consumatoare de olefine, fapt pentru care în prezent Europa deţine o capacitate excedentară de producţie, care face ca gradul de utilizare al instalaţiilor de piroliză să nu depăşească pe ansamblu 60% din capacitatea instalată. Pentru anul 1970, pentru ţările din vestul Europei se prevede un consum anual de 5 mil. t. de etilenă faţă de o capacitate de producţie instalată de 8,4 mil. t. În S.U.A. se apreciază că excedentul de capacitate nu va depăşi în anul 1970 trei milioane tone, iar în Japonia se întrevede un grad de utilizare de 70% al capacităţilor instalate. În perioada 1970—1980 se apreciază că sporul de capacitate pe plan mondial, în afara ţărilor socialiste va atinge 40% din capacitatea anului 1970, pînă în anul 1975 şi 60% din capacitatea anului 1970 în perioada 1975—1980. Pe baza acestor previziuni rezultă că în perioada 1970—1980 se vor construi anual 12 pînă la 15 instalaţii noi cu capacităţi variind între 300 000 şi 500 000 t/an. Faţă de această situaţie eliminarea excedentului de capacitate atît în vestul Europei, cît şi în S.U.A. nu se poate realiza decît prin dezafectarea unor instalaţii învechite (de mai mult de 15 ani) sau neeconomice datorită capacităţii mici de producţie, sau prin realizarea unor instalaţii de piroliză foarte flexibile din care se pot obţine produse în viitor mai valoroase decît etilena, în dauna acesteia.

Toate aceste aspecte ridică probleme deosebite din punctul de vedere al concepţiei de proiectare a noilor instalaţii de piroliză. Trebuie remarcat faptul că problema excedentului de etilenă nu a apărut pînă acum nici în Europa şi nici în S.U.A. cu acuitatea cu care rezultă din cifrele menţionate anterior, nu din cauza incorectitudinii sau a incertitudinii valorilor date, ci datorită faptului că majoritatea instalaţiilor mari de piroliză realizate în 1967 şi 1968 în S.U.A. şi Europa de vest nu au putut fi puse în funcţiune la termenele prevăzute. În acest sens se citează cîteva exemple din S.U.A.:

— O piroliză cu o capacitate de producţie de 325 000 t/an etilenă aparţinînd societăţii Dupont de Nemours şi amplasată la Orange (Texas) punerea în funcţiune a întîrziat cu cîteva luni în anul 1967 datorită unor dificultăţi de ordin metalurgic privind materialele de execuţie ale utilajelor.

— O piroliză cu o capacitate de producţie de 250 000 t/an etilenă aparţinînd Societăţii Union Carbide, care este în prezent cel mai mare producător de etilenă din lume cu o capacitate instalată de 1,8 mil. t — punerea în funcţiune a întîrziat cu cîteva luni datorită dificultăţilor întîmpinate în controlul fabricaţiei cu calculatorul electronic.

— Unitatea de piroliză de 225 000 t/an aparţinînd Societăţii Phillips pusă în funcţiune la Sweeney-Texas în anul 1967 a întîrziat cu cîteva luni datorită materialelor de execuţie ale utilajelor.

Probleme analoge au apărut şi la majoritatea instalaţiilor de piroliză recent puse în funcţiune în Europa. Dintre toate procedeele posibile de piroliză, majoritatea instalaţiilor europene utilizează ca materie primă benzina într-un proces de cracare cu vapori de apă. În acest mod se realizează în prezent peste 80% din etilena produsă în Europa, iar pentru anul 1975 se apreciază că ponderea acestui procedeu va ocupa 93% din producţia totală de etilenă. În S.U.A. ponderea benzinei în producţia de etilenă este de numai 12%, o mare parte din etilena produsă fiind realizată prin cracarea etanului şi a propanului.
În instalaţiile recent construite s-au adus o serie de îmbunătăţiri menite să îmbunătăţească randamentele în produsele utile de piroliză. În acest sens sînt de menţionat îmbunătăţirile aduse cuptoarelor care au permis o creştere a condiţiilor de severitatea cracării, precum şi îmbunătăţirile aduse în sistemul de răcire a gazelor, care permit un grad de recuperare a căldurii ce acoperă pînă la o treime din necesarul energetic al compresoarelor centrifugale utilizate. Purificarea gazelor a fost de asemenea, îmbunătăţită prin folosirea unor catalizatori selectivi specifici pentru hidrogenarea acetilenei într-o singură etapă. De asemenea sînt de menţionat îmbunătăţirile aduse schimbătoarelor de căldură cu mai multe treceri, coloanelor, precum şi sistemelor de răcire prin utilizarea de turbine. Şi, în sfîrşit un ultim progres important în exploatarea instalaţiilor de piroliză îl constituie utilizarea calculatoarelor electronice.
Încă în anul 1964, în Europa zece instalaţii de piroliză au fost deservite de calculatoare electronice; acestea sînt:

1. O instalaţie ICI la Wilton;
2. O instalaţie Shell la Carrington;
3. O instalaţie Shell la Berre;
4. O instalaţie SNPA la Lacq;
5. O instalaţie SIC-Edison la Milano;
6. O instalaţie DSM la Haarlem;
7, 8. Două instalaţii în U.R.S.S.;
9, 10. Două instalaţii în R. S. Cehoslovacă.

Mai recent, ICI utilizează la Wilton un calculator TRW 330 pentru o instalaţie de 230 000 t/an etilenă cuprinzînd nouă cuptoare. Acest calculator optimizează prin calcul continuu producţia a 10 produse, pe principiul beneficiului maxim. El este deservit de 40 de circuite şi utilizează 200 de date pentru a regla 78 de variabile independente.
Prin utilizarea acestui calculator beneficiile aduse de instalaţie au crescut cu 2—3% încă din primele luni.
La unitatea de piroliză de la Wesseling din R. F. a Germaniei cu o capacitate de 200 000 t/an etilenă, realizată în 20 de cuptoare Selas, funcţionează un calculator numeric similar cu cel introdus pe o instalaţie de piroliză de 240 000 t/an etilenă, construită la Porto-Torres în Sardinia. Acest calculator optimizează funcţionarea unei instalaţii ce poate funcţiona cu fracţii uşoare pînă la cele mai grele.
În general, ca urmare a creşterii continue a consumului de benzină în urma dezvoltării atît a instalaţiilor de piroliză, cît şi a celor de amoniac, se constată şi o tendinţă de creştere a preţului acesteia aşa încît viitoarele instalaţii de piroliză se vor orienta pe fracţiuni mai grele care vor fi mai puţin solicitate şi au un preţ de cost mai redus.
De asemenea se apreciază că pentru a asigura o desfacere integrală a subproduselor şi o valorificare raţională a lor, noile pirolize, care vor dispune de capacităţi variind între 300 şi 450 mii t/an, vor fi dotate cu toate instalaţiile auxiliare de valorificare a subproduselor, mergîndu-se pe ideea că numai o instalaţie complet integrată şi care să funcţioneze tot timpul anului la capacitatea proiectată este singura cale economică şi competitivă pentru deceniul următor. Se apreciază că în aceste condiţii, excedentul de capacitate de etilenă care va scade continuu în Europa de vest în perioada 1970—1980 va atinge la nivelul anului 1980 numai două milioane de tone, consumul urmînd a fi de 15 mil. t faţă de o capacitate instalată de 17 mil. t.

**Industria chimică se dezvoltă în ţările socialiste** într-un ritm foarte susţinut, folosind cele mai noi şi avantajoase procedee realizate pe plan mondial. Astfel, în R. D. Germană se construieşte o instalaţie de cauciuc *cis*-polibutadienic la Chemische Werke Buna pe baza procedeului japonez de obţinere a acestui cauciuc stereospecific, valoarea contractului fiind de 6,75 milioane dolari. Un alt contract încheiat cu Wickers-Zimmer la o valoare de 8,75 milioane dolari prevede construirea şi punerea în funcţiune pînă în primul trimestru al anului 1971 a unei instalaţii de 30 000 t/an polietilenă de joasă presiune la Schkopau pe baza procedeului Sinclair-Koppers.
În primăvara acestui an s-a contractat, de asemenea, cu firma Vickers-Zimmer la o valoare de 35 milioane dolari livrarea unei instalaţii pentru obţinerea acidului tereftalic, ce urmează să fie pusă în funcţiune la combinatul Schwedt pe Oder în anul 1972. Pentru realizarea acestei instalaţii alcătuită din cinci secţii distincte se folosesc tehnologii achiziţionate de la Standard Oil Co. of Indiana Selas of America, Engelhard Minerals and Chemicals şi de la Mid-Century Corp., care aparţine companiei Nord-Americane Amoco-Chemicals. Procedeul de obţinerea directă a acidului tereftalic liber din paraxilen, achiziţionat de R. D. Germană constă din oxidarea în fază lichidă a paraxilenului în prezenţă de catalizatori pe bază de brom. Acest procedeu aplicat industrial în patru instalaţii din S.U.A., este în prezent licenţiat în Anglia (ICI) în Japonia şi în Belgia.
O altă instalaţie în curs de realizare la Combinatul chimic de la Schwedt, achiziţionată din Franţa, este o uzină pentru fabricarea nitrilului acrilic cu o capacitate de producţie de 25 000 t/an. Aceeaşi firmă a livrat R. D. Germană şi o instalaţie pentru fabricarea de izocianaţi cu o capacitate de producţie de 22 000 t/an.
În R. S. Cehoslovacă dezvoltarea în perspectivă a industriei chimice se axează pe petrochimie. Pentru asigurarea materiilor prime necesare în perioada 1970—1976 se vor construi trei noi rafinării de petrol. Prima cu o capacitate de prelucrare de 3 mil. t va fi pusă în funcţiune în anul 1972 la Kralupy, iar o a doua cu o capacitate similară va fi pusă în funcţiune în anul 1973 la Zaluzi-Most. Cea de-a treia rafinărie cu o capacitate de prelucrare de 6 mil. t anual va fi pusă în funcţiune în anul 1976 în nordul Moraviei. Pe baza materiilor prime puse la dispoziţie de aceste rafinării se prevede construirea a două instalaţii de piroliză a cîte 200 000 t/an etilenă fiecare. Prima va fi pusă în funcţiune la Bratislava în anul 1973, iar cea de-a doua la Zaluzi în anul 1974. La Zaluzi se prevede, de asemenea, punerea în funcţiune a unei instalaţii pentru separarea *n*-parafinelor cu o capacitate de producţie de 60 000 t/an.
Realizarea celor două instalaţii de piroliză implică dezvoltarea unor instalaţii existente de polimerizare şi de prelucrarea materialelor plastice, precum şi crearea de noi uzine. În perioada 1974—1977 se prevede construirea de noi uzine pentru obţinerea clorurii de polivinil şi a polietilenei. De asemenea se prevede dezvoltarea producţiei de plastifianţi şi de aditivi necesari sporirii producţiei de materiale plastice. În acest sens este de semnalat punerea în funcţiune la Usti în anul 1972 a unei instalaţii de anhidridă ftalică cu o capacitate de 18 000 t/an, precum şi punerea în funcţiune în anul 1974 a unei instalaţii de oxosinteză la Zaluzi cu o capacitate de producţie de 40 000 t/an alcool $C_4 - C_8$. Pentru realizarea plastifianţilor se prevede punerea în funcţiune în acelaşi an a unei instalaţii de 30 000 t/an la Valasske Mezirici.
La Usti se va pune în funcţiune în anul 1971 o instalaţie de epiclorhidrină cu o capacitate de producţie de 8 000 t/an, iar în anul 1973 o a doua instalaţie cu o capacitate de producţie de 20 000 t/an. În acelaş an, tot la Usti, se va pune în funcţiune o instalaţie de răşini epoxidice cu o capacitate de 14 400 t/an ce va fi dublată în anul 1975.
Printre noile instalaţii ce vor fi puse în funcţiune în anul 1972 figurează o instalaţie pentru obţinerea clorurii de vinil monomer cu o capacitate de producţie de 100 000 t/an, o instalaţie pentru polimerizarea clorurii de vinil cu o capacitate de producţie de 90 000 t/an şi o instalaţie de electroliză cu o capacitate de producţie de 120 000 t/an la Combinatul de la Novaky.
La Combinatul de la Kralupy se prevede punerea în funcţiune în anul 1973 a unei instalaţii pentru obţinerea stirenului cu o capacitate de producţie de 20 000 t/an, iar la Combinatul Blava-Slovacia a unei instalaţii de polietilenă de presiune înaltă cu o capacitate de producţie de 50 000 t/an în acelaş an. În anul 1974 la acelaş combinat se prevede punerea în funcţiune a unei instalaţii de polipropilenă cu o capacitate de 30 000 t/an, iar la Combinatul de la Sala-Slovacia, tot în anul 1974, se prevede punerea în funcţiune a unei instalaţii de acetat de vinil monomer cu o capacitate de producţie de 30 000 t/an şi a unei instalaţii de acetat de polivinil cu o capacitate de producţie de 20 000 t/an.
La Combinatul de la Zaluzi se prevede punerea în funcţiune în anul 1974 a unei instalaţii de polietilenă de presiune joasă de 40 000 t/an, iar cu un an mai tîrziu, punerea în funcţiune a unei instalaţii de polietilenă de presiune înaltă cu o capacitate de producţie de 50 000 t/an. Tot în anul 1975 se prevede punerea în funcţiune la Kralupy a unei instalaţii de butadienă cu o capacitate de producţie de 8 000 t/an.

Producția de hidrocarburi aromatice va atinge în anul 1971 89 000 t/an benzen, 61 000 t/an amestec de xileni și 10 000 t/an etilbenzen. Dezvoltarea producției de hidrocarburi aromatice va permite dezvoltarea producției de intermediare (nitrobenzen, anilină etc.), care va avea loc la Combinatul de la Ostrava, în anul 1973.

La Combinatul de la Kralupy va fi pusă în funcțiune în anul 1972 o instalație pentru fabricarea de latex butadien stirenic cu o capacitate de producție de 13 000 t/an, iar la Bratislava o instalație pentru obținerea de auxiliari pentru industria materialelor plastice și cauciuc cu o capacitate de producție de 10 000 t/an și o instalație de pesticide cu o capacitate de 35 000 t/an.

În U.R.S.S. industria petrochimică ocupă un loc important în cadrul noilor investiții. În acest sens sînt în curs de construcție numeroase instalații noi, din care se menționează următoarele:

— O instalație de acid acetic de 35 000 t/an ce se montează la Erevan, cu termen de punere în funcțiune în anul 1970, realizată după procedeul British-Petroleum.

— O instalație de fibre acrilice și o instalație de rășini acrilice cu o capacitate de 22 000 t/an construită după procedeul UCB.

— Două instalații de caprolactamă a cîte 50 000 t/an fiecare după procedeul Stamicarbon cu punerea în funcțiune în anii 1969 și respectiv 1970.

— O instalație de 40 000 t/an negru de fum după procedeul Petrole-Chimie, cu punerea în funcțiune în anul 1970.

— O instalație de tetraclorură de carbon de 20 000 t/an după procedeul Solvay cu punerea în funcțiune în anul 1969.

— O instalație de dimetiltereftalat de 59 400 t/an după procedeul Witten cu punerea în funcțiune în anul 1969.

— O instalație de 6 000 t/an etilendiamină după procedeul Montecatini-Edison cu punerea în funcțiune în anul 1968.

— O instalație de melamină de 10 000 t/an după procedeul Montecatini-Edison cu punerea în funcțiune în anul 1969.

— O instalație de fibre poliesterice de 50 000 t/an după procedeul ICI cu punerea în funcțiune în anul 1971.

— O instalație de polietilenă de presiune înaltă cu o capacitate totală de 144 000 t/an după procedeul ICI.

— O instalație de clorură de polivinil cu o capacitate de producție de 60 000 t/an după procedeul Kureha.

— O instalație pentru obținerea clorurii de vinil cu o capacitate de producție de 31 000 t/an prin procedeul Péchiney-Saint-Gobain, cu punerea în funcțiune în anul 1968 și o instalație asemănătoare cu o capacitate de 33 000 t/an prin procedeul Stauffen cu punerea în funcțiune în același an.

— O instalație pentru clorura de vinil, de 30 000 t/an prin procedeul Péchiney-Saint-Gobain cu punerea în funcțiune în anul 1969.

△ △ △

În Uniunea Sovietică, la Komsomolsk, pe Amur, a început construirea unei mari fabrici de amoniac ce va produce zilnic 1 500 t, folosind ca materie primă gazele naturale din Peninsula Sahalin. Instalația se realizează de către firma japoneză Mitsubishi, după procedeul Chemico.

De asemenea, o unitate pentru fabricarea îngrășămintelor complexe după procedeul Stamicarbon urmează să intre în producție în 1969—1970. Capacitatea instalației este de 460 000 t/an.

★

În R. S. Cehoslovacă, la Zaluzi, este în construcție o fabrică de amoniac ce va costa 15 mil. dolari. Instalația, a cărei construcție va dura 18 luni, va aplica procedeul Shell de oxidare parțială, care prezintă avantajul că poate folosi ca materie primă orice hidrocarbură.

O altă caracteristică este marea ei flexibilitate, putînd produce fie amoniac, fie metanol.

De asemenea, în cadrul combinatului de la Duslo se va da în exploatare, pînă la sfîrșitul lunii septembrie, o instalație de amoniac, cu o capacitate de 300 t/zi ce va funcționa după procedeul ICI.

★

În S.U.A., la Kennewick, a început construirea unei fabrici de azotat de amoniu, care va folosi, în locul turnurilor de granulare a topiturii, un nou aparat de granulare și anume „Spherodizer". Acesta efectuează operația de granulare concomitent cu răcirea, ceea ce duce la obținerea unui produs finit uniform ce poate fi folosit la fabricarea îngrășămintelor granulate, amestecate în vrac. Cele două spherodizere produc fiecare 300 t/zi $NH_4NO_3$.

★

O fabrică cu o capacitate anuală de 120 000 t melamină pornind de la uree este în construcție în Statele Unite, la Donaldsonville. Instalația va lucra după procedeul DSM, considerat ca cel mai ieftin.

★

În Republica Democrată Germană a intrat în funcțiune, la sfîrșitul lunii noiembrie 1968, o instalație ce va produce zilnic 510 t amoniac. Aceasta este construită la Schwedt pe Oder și a fost realizată prin intermediul firmei Humphrey — Glasgo.

★

În U.R.S.S., s-a pus la punct un procedeu de granulare a îngrășămintelor în pat fluidizat. Astfel, o soluție de nitrofosfați, cu o umiditate de 18,5—21,6%, a dus la granule, din care peste 90% corespundeau spectrului granulometric cerut.

De asemenea a fost experimentată cu succes topitura de uree și azotat de amoniu, care a dus la 97—99% granule cuprinse între 1 și 3 mm.

Aplicarea industrială a noi metode va duce la avantaje economice serioase, în comparație cu tehnica obișnuită.

★

În R. S. Cehoslovacă, institutul de inginerie chimică Chepos a pus la punct un nou tip de convertizor de amoniac, care va reduce investițiile la unitățile de capacități mari peste 1 500 t amoniac pe o singură linie. Noul convertizor poate fi realizat la capacități de 600, 1 000 și 1 500 t/zi, după ce a fost experimentat într-o instalație-pilot de 70 t/zi. Acesta are forma circulară și constă din trei sfere asamblate pe verticală. Fiecare din această sferă conține catalizator și un tub schimbător de căldură, ce trece prin centrul acesteia, pentru a asigura o temperatură uniformă în patul de celuloză Noul convertizor prezintă avantaje importante în comparație cu cele existente în prezent.

★

În Republica Federală a Germaniei, în cadrul complexului de la Leverkusen, a început producția industrială a perhidrobisfenolului. Produsul, sub formă de pastile transparente, cu diametrul de 10 mm, se comportă bine la depozitare și nu se aglomerează, ca ce duce la o dozare uniformă. Acesta are utilizări multiple în industria lacurilor și a vopselelor, cea auxiliar în industria textilă, ingredient pentru adezivi, produs intermediar la fabricarea materialelor plastice.

★

La Anvers, Societatea Degussa construiește în cadrul uzinei existente o fabrică pentru obținerea cianurii și a peroxizilor, produse folosite la prepararea ierbicidelor. Deși aceasta nu fabrică ierbicide, cianura rezultînd la tratarea metalelor, este necesar a fi recuperată și, în consecință, se valorifică în afară. În cadrul aceluiași complex, dintre produsele rezultate se mai menționează: apa oxigenată, perboratul de sodiu și silicea cu grad mare de dispersie.

★

În R. F. a Germaniei, la Stade, a început construcția unei fabrici ce va produce aluminiu. Aceasta se va realiza cu asistența tehnică a firmei Pechiney, va costa 600 mil. mărci și va utiliza 1 200 de muncitori. Soda caustică necesară fabricării aluminei va fi furnizată de o uzină construită în aceeași localitate și se va folosi sarea din mina din împrejurimi.

★

În Franța, la Douvrin, a început construcția unei fabrici de acid fosforic, cu o capacitate de 65 000 t/an $P_2O_5$. Produsul finit se va utiliza parțial la obținerea îngrășămintelor lichide, precum și a celor granulate, cu concentrație ridicată. Acidul fosforic cu 35% $P_2O_5$ se concentrează la 54 $P_2O_5$%, fiind apoi folosit ca atare.

★

Un contract comercial a fost semnat de curînd între Intreprinderea de comerț exterior și Uzina „WEB Synthese Werk" din Republica Democrată Germană, pe de o parte, și Societatea franceză ENSA, pe de altă parte, privind creșterea livrărilor în Franța de mașini și echipament ultramodern și importul în Germania de instalații industriale complete. Acestea sînt destinate construcției unui complex chimic ce va produce poliuretan în special sub formă de buret, folosit în izolații.

★

În cadrul complexului „Karl Marx stadt" din R.D.G., a început producția industrială a unui insecticid, comercializat sub denumirea de Tribufon, ce poate înlocui cu succes DDT (diclordifeniltricloretan). Acesta este un produs organofosforic, cu toxicitate redusă, sub forma unui lichid uleios, brun-transparent, stabil în mediu neutru sau acid, dar instabil în soluții alcaline, precum și în prezența sărurilor de fier, aluminiu, zinc. Este solubil în cei mai mulți solvenți organici, dar nu și în apă. Descompunerea sa termică începe între 140 și 150°C.

★

În S.U.A., la cererea Ministerului Sănătății Publice, a început studierea organizată a nocivității beriliului și a compușilor săi asupra organismului omenesc. Această hotărîre a fost luată ca urmare a îmbolnăvirilor constatate în special la personalul care prelucra aliaje pe bază de beriliu, ce suferea de conjunctivite, dermatite sau pneumonii, ce luau forme grave și cronice.

★

Un nou procedeu, denumit sistemul Cat-Ox, de eliminare a $SO_2$ din gazele rezultate la centralele termice, a fost pus la punct și aplicat industrial în S.U.A. Acesta aplică metoda de oxidare catalitică a $SO_2$ la $SO_3$. Gazele la temperatura de circa 500°C sînt trecute printr-un desprăfuitor electrostatic, apoi într-un convertizor în care se găsește catalizatorul. Anhidrida sulfurică formată, după răcire într-un sistem de recuperare a căldurii, este absorbită în apă, cu formarea acidului sulfuric.

★

Societatea Monsanto — S.U.A. a pus la punct fabricarea industrială a unei noi clase de polimeri anorganici, al căror schelet este format din lanțuri de atomi de siliciu alternînd cu atomi de azot. Aceștia sînt mult mai stabili decît polimerii obișnuiți, descompunerea lor avînd loc la 430—480°C. În funcție de condițiile de preparare, acești polimeri se pot obține fie sub formă rigidă sau, dimpotrivă, flexibilă, de cele mai multe ori transparenți. Solubilitatea depinde, de asemenea, de numărul și de tipul de substituenți. Greutatea moleculară variază între 4 000 și 6 000.

★

În Anglia, la Teesside, firma ICI construiește o nouă fabrică de polipropilenă, a cărei dare în funcțiune este prevăzută pentru sfîrșitul anului 1970. Capacitatea de producție va crește astfel de la 60 000 la 90 000 t/an. Produsul se obține sub formă de praf ce se prelucrează prin injecție sau extrudere. Pe piața britanică, cererea de polipropilenă a crescut în ultimii ani cu 50%, ceea ce a dus la o dezvoltare corespunzătoare a producției.

★

O instalație pentru obținerea rășinii Saran F și o fabrică pentru clorură de vinil monomer sînt în construcție la Terneuzen-Olanda. Saran F este un copolimer al clorurii de viniliden și al acrilonitrilului, folosit în special la obținerea peliculelor împreună cu derivații celulozei.

★

Un nou complex petrochimic este în construcție în Japonia, în localitatea Sakai-Osaka. Acesta va cuprinde următoarele instalații:

— etilenă: 300 000 t/an, după procedeul Lummus;
— clorură de vinil: 12 000 t/an;
— policlorură de vinil: 45 000 t/an;
— polipropilenă: 60 000 t/an;
— sulfit de sodiu: 36 000 t/an;
— fenol: 50 000 t/an;
— stiren: 80 000 t/an;
— polistiren.

★

În R. P. Polonă, Institutul pentru studii nucleare a construit un cuptor cu plasmă prototip, pentru metale cu puncte de fuziune ridicate. Aparatul, echipat cu un arzător cu plasmă, realizează temperaturi pînă la 3 500°C și este folosit la topirea substanțelor, ca: boruri, carburi, nitruri. Utilizările industriale ale acestui prototip nu au fost publicate în revistele de specialitate.

★

În R. S. F. Iugoslovia, la Prahova, a fost inaugurată, în noiembrie 1968, darea în folosință a noului complex chimic construit cu asistența tehnică a Societății Krebs, la 20 de luni după semnarea contractului.
Combinatul cuprinde următoarele instalații mai importante:

— o fabrică de acid fosforic, procedeul PSG — UCB, de capacitate 330 t/zi $P_2O_5$;
— o instalație de recuperare și concentrare a acidului fluosilicic la 28%, procedeul PSG cu o capacitate de o tonă/zi $H_2SiF_6$ 100%;
— o fabrică de îngrășăminte complexe NPK, procedeul PSG, de 360 t/zi;
— o instalație de fabricare a tripolifosfatului de sodiu, procedeul PSG — UCP, cu o capacitate de 60 t/zi.;
— o centrală termică, cu o capacitate de 60 t/zi vapori saturați.

Capacitatea nominală a tuturor instalațiilor a fost atinsă imediat la darea în producție.

★

O fabrică pentru producerea poliolefinelor la presiune joasă a fost dată în producție în localitatea Lavera-Franța. Capacitatea acesteia este de 60 000 t/an, fiind cea mai mare din această țară.
Producția de poliolefine folosind ca materie primă uleiul de ricin, va crește în 1969 la 50 000—60 000 t/an, iar în cadrul complexului de la Lacq se va construi o unitate de 80 000 t/an lauril-lactamă pornind de la butadienă. Laurillactama este materia de bază la fabricarea nailonului-12, folosit în diverse cazuri speciale.

★

Un nou procedeu zis dihidrat — semihidrat a fost pus la punct industrial în instalația de la Engis — Belgia, de către Societatea Prayon. Acesta permite obținerea unui acid cu 35—40% $P_2O_5$ fără fază de concentrare și cu randament în $P_2O_5$ de 99%. Cristalizarea fosfogipsului se face în două trepte: în prima se îndepărtează acidul fosforic, iar în a doua-sulfatul de calciu. Noul procedeu constituie o perfecționare a procedeului japonez Central Glass, a cărui licență a fost cumpărată de Societatea Prayon.

★

În S.U.A., s-a pus la punct un procedeu cunoscut sub denumirea CHW, de extracție a sulfului din minereuri sărace, utilizînd solvenți cloruranți, la temperatură ridicată. Sulful este recuperat în stare topită, cristalină sau granulată, puritatea sa depășind 99,5%. Solventul se recuperează prin evaporare. Pentru un minereu cu 20% sulf, prețul de cost este de 6—8 dolari/t. Pierderile de solvent sînt de 1 dolar/t. Și alți solvenți au fost propuși a se utiliza, cu același efect economic, ca de exemplu metilizobutilcarbinolul.

★

O instalație de obținere pe scară industrială a hidrogenului ultrapur, cu un conținut de 0,001% impurități gazoase și debit de 4 500 $m^3/h$, a fost dată în exploatare la Butler—S.U.A. Ca materie primă se folosește gazul natural supus unei reformări catalitice cu vapori de apă. Purificarea se realizează pe cale criogenică. Hidrogenul se folosește în oțelării, pentru obținerea oțelurilor speciale extra.

★

O metodă simplă și care necesită investiții minime a fost pusă la punct și experimentată industrial în Franța privind distrugerea totală a cianurilor din efluenții industriali. Această tehnică se bazează pe folosirea compușilor peroxidici, ca, de exemplu, apă oxigenată, acid monopersulfuric, care transformă cianurile în cianați, care hidrolizează în amoniac și bioxid de carbon. Principalele avantaje ale procedeului constau în folosirea produselor lichide ușor de manipulat și dozat și a unor instalații simple.

# DOCUMENTARE · DOCUMENTARE · DOCUMENTARE

## CHIMIE FIZICĂ, CINETICĂ, CATALIZĂ

**Echilibrul de faze lichid-vapori în sistemul acetonă-acetat de metil-acetat de etil la presiune atmosferică.** Se prezintă datele echilibrului lichid vapori pentru sistemul binar acetat de metil-acetat de etil la presiune atmosferică, precum şi datele şi diagramele ternare izotermoizobare şi de echilibru lichid-vapori pentru sistemul acetonă-acetat de metil-acetat de etil. Spre deosebire de alţi autori, nu se observă formarea de azeotrop ternar, fapt confirmat şi prin măsurări ebulioscopice după Swietoslawsky.

Kuşner, T. M., Taţievskaia, G. I., Babici, S. V. şi Serafimov L. A., J. Prikl. Him., **42**, nr. 1, ian. 1969, p. 100–103.

**Iradiaţiile duble în rezonanţa magnetică.** Se expun principiile de bază comune tuturor metodelor de dublă rezonanţă. Aceste noţiuni sînt aplicate apoi la dubla rezonanţă internucleară. Se examinează apoi efectul Overhauser generalizat, iradiaţiile selective tranzitorii, mutaţiile tranzitorii, decuplajul de spin etc.
Utilizarea acestor metode la diferite probleme chimice şi fizico-chimice este discutată pe baza unor exemple din bibliografie.

Deroname, E., Ind. Chim. Belge, **34**, nr. 2, febr. 1969, p. 103–111.

**Determinarea de modele cinetice şi estimarea exactă a parametrilor în cataliza heterogenă.** Studiul modelului matematic care descrie cinetica unei reacţii cuprinde două etape:

– alegerea modelului pentru care se trec în revistă diferite criterii;

– determinarea parametrilor la care se face o comparaţie între metoda regresiunii liniare şi neliniare.

Exemplul care se analizează îl reprezintă dehidrogenarea catalitică a etanolului. Se discută apoi necesitatea unui program experimental în scopul stabilirii parametrilor optimi pe baza unui număr restrîns de încercări.

Fromant, G. F., Ind. Chim. Belge, **34**, nr. 2, febr. 1969, p. 93–101.

**Solvatocromia unor nitrobenzeni substituiţi şi influenţa temperaturii asupra hidrogenării lor catalitice.** Folosind drept catalizator rodiul depus pe cărbune activ AG-5, se determină constantele de viteză k (mmoli/min) la hidrogenarea unor derivaţi ai nitrobenzenului substituiţi cu *p*-OH, *p*-$CH_3$, *m*-$CH_3$, *m*-COCl, *p*-Cl, *m*-Cl, *o*-Cl, *p*-$COOC_2H_5$, la cinci temperaturi între 30 şi 50°C. Aceste constante sînt corelate cu efectul solvatocrom, stabilindu-se că lg k şi $\Delta\nu_{1,2}$ sînt legaţi printr-o relaţie liniară ai cărei parametri sînt legaţi prin relaţia:

$$\lg k = (2{,}27 - 950/T) + (1{,}54 \cdot 10^{-3} - 0{,}57/T)\,\Delta\nu_{1,2}$$

Finkelstein, A. V. şi Kuzmina, Z. M., J. Fiz. Him., **43**, nr. 2, febr. 1969, p. 333–338.

**Hidrogenarea dimetiletinilcarbinolului pe catalizatori de ruteniu-paladiu, depuşi pe $Al_2O_3$.** Se studiază activitatea unor catalizatori la hidrogenarea dimetiletinilcarbinolului, intermediar important la obţinerea izoprenului din acetonă şi acetilenă. Catalizatorii constau dintr-un suport de $Al_2O_3$, tip A-1, conţinînd drept fază activă 1% (greutate) amestec Ru–Pd (în raporturi de la 0:100 la 100:0). Se determină curbele cinetice şi potenţiometrice pentru hidrogenarea triplei şi dublei legături la 20–60°C. Din analiza catalizatorului reiese că selectivitatea maximă se obţine la 40°C cu catalizator cu 20,8% (at) Ru (88% vinilcarbinol în catalizat), iar cea minimă la Ru/$Al_2O_3$ (1% Ru) (35% vinilcarbinol în catalizat).

Sokolovski, D. V., Djardamalieva, K. K. şi Duhovnaia, T. M., J. Fiz. Him., **43**, nr. 2, febr. 1969, p. 505–507.

**Influenţa catalizatorilor asupra polimerizării prin cristalizare a trioxanului în soluţii concentrate de ciclohexan.** S-a cercetat influenţa unor catalizatori asupra polimerizării prin cristalizare a trioxanului în soluţii concentrate de ciclohexan (5,5 moli/l trioxan). Încercările de polimerizare s-au efectuat fie la temperatura constantă de 56°C, fie la temperatura iniţială de 56°C şi la temperatura finală de 26°C. S-a stabilit că utilizînd drept catalizatori: trifluorura de bor eterată, tetraclorura de staniu, tetraclorura de staniu – acid tricloracetic, acid sulfuric, sulfat de polioctametilciclotetrasiloxil, se obţin polimeri cu mase moleculare mari. Acidul percloric, percloratul de acetil şi percloratul de polioctametilciclotetrasiloxil nu exercită o influenţă catalitică favorabilă asupra polimerizării trioxanului.

Morelli, F., Verri, G. şi Tartarelli, R., Chim. Ind. (Milano), **50**, nr. 12, dec. 1968, p. 1 313–1 317.

## INGINERIE CHIMICĂ

**Condiţiile şi scopurile standardizării în tehnica chimică.** Aparatura reprezintă între 38% (în industria îngrăşămintelor) şi 60% (în industria petrochimică) din valoarea investiţiilor în industria chimică. La rîndul lor, aparatura de tip reactoare, vase de presiune, instalaţii de frig, de filtrare, uscătoare etc. reprezintă 36–60% din valoarea totală a investiţiilor la acest capitol.
Din acest punct de vedere se discută situaţia standardizării în construcţia de aparatură chimică, constatîndu-se tendinţa marilor firme constructoare de a-şi elabora o standardizare proprie pentru anumite agregate şi ansambluri. Se propune o reconsiderare critică a diverselor tipuri de norme (recomandări ISO, norme DIN, VDI, AGI etc.) din RFG pentru unificare şi luarea în studiu a posibilităţilor de standardizare pentru instalaţii întregi, părţi de instalaţii şi ansamble.

Feld, E., Chem. Ingr. Tech., **41**, nr. 1–2, p. 56–61.

**Perspective noi pentru ingineria chimică prin folosirea raţională a calculatoarelor.** Se prezintă o metodă de analiză a procedeelor bazată pe definiţiile teoriei aşteptării, atenuării şi reciclajului. Modelul fizic este tradus într-un limbaj matematic în care se înlocuiesc ecuaţiile diferenţiale curente printr-un sistem propriu. Prin exemple se prezintă modul cum această metodă contribuie la calculul aparatelor, identificarea unui model şi la realizarea şi exploatarea sistemelor de control.

Jorgensen, P., Chim. Ind., Génie Chim., **101**, nr. 4, febr. 1969, p. 525–536.

**Coloane cu alimentare tangenţială.** Introducerea unui film de lichid tangenţial şi cu mare viteză pe peretele interior al unei coloane duce la concluzii interesante cu privire la schimbul de masă şi căldură. Se studiază caracteristicile hidrodinamice ale acestui tip de coloană.

Carré, B. şi Bugarel, R., Chim. Ind., Génie Chim., **101**, nr. 4, febr., 1969, p. 517–524.

**Procedee neuzuale de separare.** Se discută sub aspectul elementelor fundamentale de calcul şi al domeniului de utilizare următoarele procedee: cromatografia, schimbătorii de ioni, sitele moleculare, cristalizarea de aducţi şi difuziunea prin membrană.

Bonauguri, E., Chim. Ind. (Milano), **51**, nr. 2, febr. 1969, p. 152–164.

**Spargerea emulsiilor într-un filtru de coalescenţă.** Se descrie un procedeu brevetat prin care se realizează spargerea emulsiilor prin filtrare alternativă pe straturi care provoacă coalescenţa. Noua metodă permite eliminarea totală şi independenţă a apei în ulei, a uleiului în apă, a uleiului în hidrocarburi dar şi al apei şi uleiului în aerul comprimat şi gaze. Se prezintă o schiţă a filtrului fabricat de firma Socomas (Franţa).

Vernois, G., Chem. – Tech. Ind., **65**, nr. 6, 19 martie 1969, p. 191–193.

## COROZIUNE

**Încercări şi experienţe privind protecţia anticorosivă cu vopsele pe bază de răşini siliconice, luînd în considerare, în special, rezistenţa la şocuri termice.** Au fost elaborate reţetele pentru o serie de vopsele anticorosive cu pigmenţi de aluminiu pe bază de răşini siliconice, prezentînd stabilitate termică la regim de încălzire continuă şi cu şocuri termice pînă la 600°C. Noile vopsele siliconice prezintă avantajul că se pot utiliza atît pentru grund, cît şi pentru finisare exterioară şi prezintă o rezistenţă ridicată la coroziune şi înainte de coacere. Încercate timp de un an în condiţii industriale, în atmosferă de gaze fierbinţi cu $SO_2$, acoperirile au prezentat o rezistenţă anticorosivă bună, durata lor de stabilitate fiind apreciată la minimum 5 ani.

Bauer, I., Werkstoffe Korrosion, **20**, nr. 1, ian. 1969, p. 20–27.

**Utilizarea zirconiului în construcţia de utilaj chimic.** În decursul ultimului deceniu a luat extindere utilizarea zirconiului ca material de construcţie pentru utilaj chimic. Rezistenţa ridicată la coroziune a metalului, în special la acţiunea acizilor sulfuric, clorhidric, azotic şi fosforic, clorurilor (cu excepţia $FeCl_3$ şi $CuCl_2$), bazelor, ureei, apei oxigenate, acidului lactic ş.a. au permis construirea din zirconiu a unei serii de aparate şi utilaje, ca: pompe, coloane de reacţie, schimbătoare de căldură, tuburi diverse etc. Preţul zirconiului, mai ridicat decît cel al aliajelor de nichel sau a oţelurilor inoxidabile, se amortizează repede datorită rezistenţei la coroziune cu mult mai ridicate a zirconiului, precum şi datorită întreţinerii mai ieftine a utilajelor.

Brady, W. R. şi Braun, H., Werkstoffe Korrosion, **20**, nr. 1, ian. 1969, p. 30–35.

## CHIMIE ANORGANICĂ

**Sinteza fluoasbestului din serpentine.** Sinteza silicaţilor cu structură de amfiboliţi, de tipul asbestului natural, se poate realiza fie prin cristalizarea topiturilor cu compoziţia chimică corespunzătoare (temperatura de topire 1 300–1 400°C), fie prin încălzirea componenţilor amestecului la temperaturi mai joase (800–1 200°C), în prezenţă de mineralizatori. Au fost determinate condiţiile pentru obţinerea fluoasbestului sintetic folosind drept materie primă serpentinele naturale din Armenia. Prin recristalizarea serpentinelor în prezenţa unor adaosuri de fluoruri (NaF, $Na_2SiF_3$), la temperaturi de 750–1 050°C, se obţine fluoasbestul sintetic, cu structură fibroasă specifică, care prin caracteristicile lui cristalografice se încadrează în seria mineralelor de tipul fluoamfiboliţilor alcalini.

Haceatrian, L. A. şi Fedoseev, A. D., Neorgan. Materiali, **5**, nr. 2, febr. 1969, p. 356–358.

**Extracţia elementelor alcalino-pămîntoase cu ajutorul acizilor naftenici.** A fost cercetată capacitatea de extracţie a acizilor naftenici naturali faţă de elementele alcalino-pămîntoase în funcţie de *p*H-ul iniţial al soluţiei, concentraţia metalului şi influenţa solvenţilor organici. Constantele de extracţie ale metalelor cercetate cresc în ordinea seriei Mg – Ca – Sr – Ba avînd valorile (– lg k) corespunzătoare 13,9; 12,63; 11,28; 9,77. S-a constatat că adăugarea în faza organică (1,0 moli acid naftenic în petrol) a unor cantităţi foarte mici de amine cu masă moleculară mică (etilamină, butilamină, anilină) favorizează extracţia cantitativă a elementelor alcalino-pămîntoase.

Alekperov, R. A., Gheibatova, S. S. şi Makov, N. N. J. Neorgan. Him., **14**, nr. 2, febr. 1969, p. 542–545.

## INDUSTRIE ANORGANICĂ. ÎNGRĂŞĂMINTE

**Raţionalizarea funcţionării reactoarelor de contact în industria acidului sulfuric. Cinetica oxidării catalitice a bioxidului de sulf în condiţii industriale.** A fost construit un reactor adiabatic model cu ajutorul căruia s-a studiat cinetica procesului de oxidare al bioxidului de sulf. Rezultatele obţinute, transpuse în grafice, indică dependenţa vitezei de reacţie de parametri variabili ai procesului (conţinutul de $SO_2$ în gaze, temperatura de conversie, cantitatea de catalizator, presiunea parţială a $SO_2$), care permit transpunerea datelor experimentale la scară mărită, pentru proiectarea reactoarelor industriale.

Musil, L. şi Slemenda, V., Chem. Prûmysl, **19 (44)**, nr. 2, febr. 1969, p. 53–58.

**Obţinerea sulfului din hidrogen sulfurat după procedeul Claus.** Cantităţi crescînde de sulf (peste 25% din consumul mondial) se obţin din gazele naturale sau de rafinărie. Crescînd preocuparea pentru o desulfurare cît mai avansată (în legătură cu legislaţia împotriva poluării atmosferice), se discută bazele chimice ale procedeului Claus, inclusiv formarea de $CS_2$ şi COS în prezenţa de $CO_2$, termodinamica reacţiei, luîndu-se în calcul datele recente pentru echilibrul sulfului în faza de vapori şi bilanţul caloric al sobei Claus. Se prezintă instalaţia Claus cu două sobe de contact (prima lucrînd la 300–330°C, cu 91% conversie; a doua treaptă de contact lucrînd la temperaturi cît mai joase pentru un randament optim), randamentul total fiind de 97% dacă se iau măsuri pentru reacţia completă a $CS_2$ şi COS, gazele evacuate avînd sub 0,5% vol. $SO_2$.
Prin introducerea unei a treia sobe de contact, valorile se pot încă ameliora.

Peter, S., Woy, H., Chem. Ingr.-Tech., **41**, nr. 1–2, ian. 1969, p. 5–7.

**Purificarea tetraclorurii de titan.** Tetraclorura de titan purificată în mod uzual conţine circa 0,01% impurităţi, fiind improprie folosirii în tehnica semiconductorilor. În scopul elaborării unei scheme tehnologice pentru purificare se determină coeficienţii de volatilitate relativă pentru principalele impurităţi: 51,1 pentru $AlCl_3$, 9,8 pentru $FeCl_3$, 6,8 pentru $SiCl_4$ şi 1,1 pentru $Si_2Cl_6$. Se determină, de asemenea, coeficienţii de separare prin adsorbţie pe diverşi adsorbanţi pentru sisteme binare şi ternare $TiCl_4$ – impurităţi. Schema tehnologică principală cuprinde rectificare (rectificare în coloană periodică de 4 m, înălţime 4 m, diametru 48 mm, placată cu fluoroplast-4 umplutură din nichel, funcţionînd la 500–520 mm Hg), urmată de adsorbţie (coloană din oţel 1X18H9T, acoperită cu fluoroplast-3, înălţime 1000 mm, diametru 40 mm, funcţionînd la 5–10°C; adsorbant silicagel de 0,2–0,5 mm, suprafaţă specifică 600–750 $m^2/g$). Conţinutul în fiecare impuritate în tetraclorura de titan obţinută scade sub $1.10^{-3}$%.

Martinov, I. M., Sîrkina, I. G. şi Erşova, G. G., Him. Promîsl. nr. 2, febr. 1969, p. 132–134.

**Tehnologie de fabricare a nitrofosfaţilor prin adoptarea unei noi scheme de răcire.** Se descrie procedeul de fabricare a nitrofosfaţilor a întreprinderii SCHZ (R. S. Cehoslovacia) şi Kaltenbach (Franţa) bazat pe atacul nitric al rocii, urmat de trecerea azotatului de calciu în azotat de amoniu prin tratare cu $CO_2$ şi amoniac. Faza de cristalizare a azotatului de calciu aduce o serie de avantaje noului procedeu datorită injectării directe a agentului frigorific în masa de reacţie, spre deosebire de alte procedee similare care folosesc răcirea indirectă. În modul acesta se reduce consumul de energie cu circa 60%, iar valoarea investiţiilor cu circa 20%, produsul avînd un conţinut de $P_2O_5$ solubil în apă, care poate merge pînă la 98%, faţă de 85% cît oferă alte procedee. Se prezintă o calculaţie a costului de producţie şi flexibilitatea procedeului.

Ellwood, P., Chem. Eng., **76**, nr. 2, 27 ian. 1969, p. 116–118.

**Cercetarea tehnologiei de obţinere a monofosfatului de calciu furajer prin procedeul ciclic fără evaporare.** Procedeul ciclic de descompunere a apatitelor, conform schemei fără evaporare, folosind pentru atac acid fosforic termic (58% $P_2O_5$) asigură, la un grad de neutralizare de 25%, obţinerea unui complex cu compoziţia: 57,7% $P_2O_5$ şi 1,1% CaO. Atacul se realizează la temperatura de fierbere, randamentul de descompunere a apatitei fiind de 98,35%. Monofosfatul de calciu obţinut conţine 58,88% $P_2O_5$ total, 58,79% $P_2O_5$ solubil în apă şi 0,283% F. Compoziţia produsului după neutralizare este: 52,54% $P_2O_5$; 52,08% $P_2O_5$ solubil în apă; 21,92% CaO; 0,236% F.

Ignatova, N. V. şi Sokolovski, A. A., Izv. V.U.Z., Him. i Him. Tehnolog., **12**, nr. 1, 1969, p. 55–58.

**Viteza de dizolvare a îngrăşămintelor acoperite cu pelicule de protecţie.** S-a cercetat viteza de dizolvare în apă a îngrăşămintelor minerale acoperite cu pelicule de protecţie de diferite tipuri (soluţii de poliacetat de vinil în acetonă, benzen şi toluen; polistiren în benzen; PVC în dicloretan, dioxan, ciclohexan şi tetrahidrofuran; nitroceluloză în acetonă; triacetat de celuloză în acetonă; polietilenă în xilen) în funcţie de natura şi concentraţia solventului utilizat în procesul de aplicare al solventului. S-a stabilit că viteza de dizolvare a îngrăşămintelor (KCl, $NaNO_3$ şi $CO(NH_2)_2$) scade de 100—200 ori în cazul acoperirii granulelor cu soluţii 27% polistiren în benzen, 10% poliacetat de vinil în acetonă şi a soluţiei de 6% nitroceluloză. Viteza de dizolvare a îngrăşămintelor acoperite cu pelicule de protecţie nu depinde de natura îngrăşămîntului ci numai de tipul peliculei. Rezultatele prezentate pot fi utilizate pentru producerea unor îngrăşăminte cu viteze de dizolvare determinate.

Penceva, L. A., Kopilev, B. A. şi Pozin, M. E., Izv. U.U.Z., Him., i Him. Tehnolog., **12**, nr. 1, 1969, p. 51—54.

## METALE NEFEROASE ŞI RARE

**Rezultatele încercărilor asupra unor celule pentru electroliza aluminiului de mare capacitate (cu lăţimea anodului de 3,6 m).** Celulele de electroliză folosite în prezent pentru producerea aluminiului, sînt prevăzute în mod obişnuit cu anozi a căror lăţime maximă este de 2,4—2,5 m. În vederea determinării lăţimii maxime admisibile a anozilor care pot funcţiona în celule de mare capacitate, în perioada 1961—1965 s-au experimentat în U.R.S.S. celule de electroliză de 130—135 kA, prevăzute cu anozi avînd un raport lungime/lăţime = 1,4 şi o lăţime de 3,6 m. S-au efectuat toate determinările necesare pentru calculul bilanţului energetic şi termic al acestor celule, constatîndu-se avantajele şi dezavantajele utilizării lor.

Korobov, M. A., Ermolin, I. N., Forsblom, G. V., Tîplacov, A. M., Jeleznov, V. A. şi Kravţov, I. M., Ţvetn. Metalli, **41**, nr. 1, ian. 1968, p. 52—55.

**Comportarea impurităţilor în depunerile electrolitice şi metodele de control al electrolitului.** S-a studiat în diferite condiţii comportarea impurităţilor de Ni şi Co în soluţiile sulfurice pentru depunerea electrolitică a Zn în curent constant, determinîndu-se influenţa temperaturii, densităţii de curent şi a compoziţiei soluţiei. Se propune o nouă metodă rapidă pentru controlul celulelor industriale de electroliză.

Naja, M. şi Pozzoli, S., Chim. Ind. (Milano), **51**, nr. 2, febr., 1969, p. 133—138.

**Obţinerea pulberii de cupru prin reducerea cuprului din soluţii cu praf de zinc.** A fost cercetat, iniţial la scară de laborator, procesul de reducere (cementare) a cuprului din soluţii de sulfaţi de cupru şi din soluţii mixte de sulfaţi de cupru şi zinc cu praf de zinc. Pe baza parametrilor determinaţi, lucrările au fost extinse la scară pilot. Cementarea s-a efectuat într-un reactor cu agitator, avînd o capacitate de 1 $m^3$, la temperatura ambiantă. Praful de zinc (0,63—0,3 mm) s-a introdus cu o viteză de 0,3 kg/min·$m^3$ soluţie. Durata cementării era de 1 oră. Pulberea de cupru rezultată, după spălare cu apă şi stabilizare cu o soluţie de săpun, se usca în atmosferă de argon. Compoziţia soluţiei iniţiale era (g/l): 31,1 Cu; 56,8 Zn; 11,4 $H_2SO_4$; 0,45 Cd; 0,2 Fe; 0,01 As; 0,015 Sb; 0,076 Cl. După cementare rămîneau în soluţie (g/l): 2,98 Cu; 78,7 Zn; 0,43 Cd; 0,01 As; 0,014 Sb; 0,038 Cl. Pulberea rezultată cu greutatea volumară de 1,2 g/$cm^3$ avea caracteristici corespunzătoare pentru scopuri electrotehnice.

Pikov, N. H., Laikin, A. I., Han, O. A., Takejanov, S. T. şi Ţerekov, T. H., Ţvetn. Metalli, **41**, nr. 1, ian. 1969, p. 31—35.

**Leşierea cu bacterii a minereurilor sărace de cupru.** Procedeul de leşiere bacterială a minereurilor sărace se aplică în prezent la scară industrială într-o serie de uzine pentru metale neferoase din S.U.A., Spania, Irak şi este cercetat la scară pilot şi semiindustrială în U.R.S.S., Anglia, Franţa, Jugoslavia. În cadrul Institutului pentru Metale neferoase din R. P. Polonă au fost cercetate condiţiile de leşiere bacterială a piritelor cuprifere, utilizînd bacteriile *Thiobacillus ferrooxidans* şi *Thiobacillus thiooxidans*. A fost pus la punct fluxul tehnologic al procesului şi s-au stabilit condiţiile optime de leşiere ($pH = 2—2,5$; temperatura 30°C). Procedeul este apreciat ca fiind deosebit de eficient din punct de vedere economic pentru valorificarea minereurilor sărace de cupru.

Pluskota, B. şi Zmudinski, K. Rudy Metale Niezelazne, **14**, nr. 1, ian. 1969 p. 34—37.

## SUBSTANŢE PURE. SEMICONDUCTOARE

**Purificarea de stronţiu şi calciu a fluorurii de litiu prin topire zonară.** Deoarece impurităţile bivalente (în special stronţiul şi calciul) modifică sensibil caracteristicile fluorurii de litiu de înaltă puritate, s-a cercetat purificarea zonară a LiF. Controlul eficienţei procesului de zonare s-a realizat cu ajutorul izotopilor radioactivi $Sr^{89}$ şi $Ca^{45}$, introduşi în material sub forma fluorurilor corespunzătoare. Au fost determinate valorile coeficienţilor efectivi de repartiţie a impurităţilor cercetate în LiF, care sînt: circa 0,1 pentru stronţiu şi circa 0,4 pentru calciu. După o singură trecere prin cuptor, concentraţia stronţiului a scăzut de la $1,1 \cdot 10^{-2}$% la $1,85 \cdot 10^{-4}$%, $Sr^{89}$ şi a calciului de la $1,76 \cdot 10^{-2}$% la $1,9 \cdot 10^{-3}$% $Ca^{45}$.

Ghelman, A. I., Soifer, L. M. şi Ciubenco, A. I. J. Neorgan. Him. **14**, nr. 2 febr. 1969 p. 528—529.

**Cinetica depunerii siliciului policristalin din amestecul de triclorsilan şi hidrogen.** S-a cercetat cinetica depunerii siliciului policristalin dintr-un amestec de triclorsilan ($SiHCl_3$) şi hidrogen pe suport de siliciu. Experienţele s-au efectuat la temperaturi de 1 300—1 500°K, la un debit de hidrogen de 4—18 l/h, concentraţia $SiH_3Cl$ fiind cuprinsă între 7,5 şi 25,0% molare. Se propune un model simplu al cineticii de reacţie, bazat pe ipoteza că etapa principală a reacţiei o constituie difuziunea compuşilor gazoşi ai siliciului prin pelicula de gaze existentă în imediata apropiere a suportului incandescent în formă de bară. S-au stabilit formulele care descriu într-un mod destul de precis fenomenele şi cu ajutorul cărora se poate dirija viteza de depunere în funcţie de raza şi lungimea suportului, de concentraţia $SiHCl_3$, de viteza de trecere a gazelor şi temperatură.

Laskafeld, D., Chem. Průmysl, **19(44)**, nr. 2, febr. 1968, p. 58—63.

**Obţinerea şi studiul monocristalelor de carbură de siliciu aliate cu beriliu.** Monocristalele de carbură de siliciu s-au obţinut prin sublimare, la temperaturi de 2 720—2 780°C, timp de 6—8 ore. Alierea cu beriliu s-a efectuat prin intermediul carburii de beriliu, cristalele rezultate avînd conductibilităţi atît de tip *p*, cît şi de tip *n*. Au fost determinate caracteristicile fundamentale ale noilor cristale semiconductoare, şi anume: concentraţiile acceptorilor şi ale donorilor, gradul de compensaţie, energiile de activare. Mobilitatea purtătorilor de sarcini ale cristalelor de carbură de siliciu aliată cu beriliu este cuprinsă între 3,5 şi 14 $cm^2/V \cdot s$., deci, de acelaşi ordin de mărime cu cea a SiC pure cu conductibilitate de tip *n*.

Piciughin, I. G., şi Smirnova, N. A., Neorgan. Materiali, **5**, nr. 2, febr. 1969, p. 231—234.

## CHIMIE ORGANICĂ

**Oxidarea furfurolului cu perhidrol în prezenţa acizilor carbonici.** Se descriu rezultatele oxidării furfurolului cu perhidrol 28% în raport molar pînă la 1:3, sau cu sistemul acid formic-perhidrol sau acid acetic-perhidrol. Se aplică două tehnici: la temperatură joasă (10—15°C, circa 300 de ore) şi la temperatură înaltă (105—110°C, circa 2 ore). În ambele tehnici se obţin 52—57% (greut.) acizi (ca acid maleic) în absenţa acizilor şi 42—56% în prezenţa peracizilor formaţi. Compoziţia acizilor $C_4$ formaţi depinde de temperatura de reacţie; la rece ei conţin 16—20% acid succinic, 60—65% acid maleic şi circa 20% acizi neidentificaţi. La cald, acizii $C_4$ conţin 82—86 acid succinic, 8—11% acid maleic, circa 5% acid fumaric şi 1—5% acizi neidentificaţi.

Salcinkin, A. P. şi Larina, R. A. J. Prikl. Him. **42**, nr. 1 ian. 1969, p. 147—150.

**Reacţiile trietilaluminiului cu peroxizi organici.** La reacţia trietilaluminiului cu peroxizi de *t*-butil sau cumil apar complecşi intermediari în raport 2:1; aceşti complecşi se descompun ulterior cu formare de dietilalcoxialuminiu — derivaţi ai alcoolilor corespunzători şi de radicali etilici, care dimerizează şi se disproporţionează. Cu peroxicarbonat de ciclohexil, din complexul intermediar 1:2 se formează dietilaluminiuciclohexilcarbonat, din care ulterior, după eliminare de bioxid de carbon, rezultă dietilaluminiuciclohexanolat. La reacţiile descrise se mai obţin 5—20% din eterii corespunzători.

Razuvaev, G. A., Stepovik, L. P. Dodonov, V. A. şi Nesterov, G. V., J. Obsc. Him., **39**, nr. 1 ian. 1969 p. 123—128.

**o-Dimetilaminofenil-litiul prepararea și proprietățile o-dimetilaminofenilcarbinolilor.** o-Dimetilaminofenilcarbinolii respectivi se prepară pe baza reacției dintre o-dimetilaminofenillitiul (obținut la rîndul său din N,N-dimetilanilină și n-butil-litiu), în hexan, la fierbere cu 2-butanonă, ciclohexanonă, acetofenonă, benzofenonă și p,p-bis- (dimetilamino)-benzofenonă.
Caracteristicile spectrale în infraroșu și de rezonanță magnetică protonică a carbinolilor sînt interpretate pe baza structurilor stereoelectronice a funcțiilor amino și oxi.
Giumanini, A. G. Giumanini, A. B. și Lepley, A. R., Chim. Ind. (Milano) **51**, nr. 2 febr. 1969 p. 139–144.

**Două căi către enzime.** Se descrie pe scurt sintetizarea enzimei ribonuclează constituită din 124 molecule de 19 aminoacizi diferiți. Două metode diferite au fost folosite: sinteza peptidei pe bază de fază solidă și metoda N-carboxianhidridei. Produsul posedă proprietăți catalitice specifice proteinei naturale.
* * * Chem. Eng. News **47**, nr. 6, 10 febr. 1969 p. 62–64.

## INDUSTRIE ORGANICĂ. COLORANȚI. MEDICAMENTE

**Tehnologia obținerii ciclohexanonoximei prin procedeul fotochimic.** Sinteza ciclohexanonoximei din ciclohexan și clorură de nitrozil sub acțiunea radiațiilor luminoase este însoțită de reacții secundare (formarea de clorciclohexan și nitroclorciclohexani). În cadrul unor experiențe în aparatură de sticlă (5 l) și cu lampă de cuarț cu mercur PRK-7 de 1 kW se stabilesc condițiile optime pentru desfășurarea procesului. Concentrația optimă de clorură de nitrozil depinde de temperatură (de la 0,3% la 25°C la 0,7% la 10°C), randamentul coborînd cu ridicarea temperaturii; valorile maxime ale randamentului (față de ciclohexanul transformat) ating 95–98%. Se discută problema construcției optime a fotoreactorului și alte probleme tehnologice (adezivitatea masei oximice la peretele de iluminare etc.).
Strelțova, A. A., Levașova, L. A., Kuznețova, K. E., Bucinev, I. F., Negrabian R. L. și Isaian G. A. Him. Promîsl., nr. 2, febr. 1969, p. 88–93.

**Sinteza și utilizarea compușilor piridinici.** Se examinează reacțiile piridinei și a alchilpiridinelor (alchilare, dezalchilare, hidrogenare, oxidare, reacții diverse etc.), utilizările lor, făcîndu-se și o prezentare a principalilor producători pe plan mondial și a capacităților în funcțiune.
Paris A. Ind. Chim. **65**, nr. 619 febr. 1969 p. 43–48.

**Acidul glucoheptonic.** Largile utilizări ale acidului glucoheptonic la tratarea apei, ca agent de curățire în industria alimentară, metalurgia aluminiului, fabricarea fibrelor artificiale, detergenți, lacuri, tăbăcărie etc. au atras atenția producătorilor către metodele cele mai economice de sinteză.
Se analizează principalele procedee, proprietățile și principalele domenii de folosire.
Ratajezak, S., Ind. Chim., **65**, nr. 619, febr. 1969, p. 35–39.

**Industria săpunului și detergenților în anul 1968.** Se prezintă pe scurt principalele tehnologii și brevete apărute în 1968 în săpunuri transparente, săpunuri fine, tablete de spălare, amestecuri săpun-tenside, detergenți și săpunuri dezinfectante, detergenți lichizi pentru spălat părul și corpul, detergenți casnici etc.
Manneck, H., Seifen, Olle-Fette-Wachse, **95**, nr. 6, 19 martie 1969, p. 180–181.

**Invazia pieții detergenților de către enzime.** Tendința de afirmare din ce în ce mai puternică a folosirii detergenților cu enzime face ca de pe acuma să se estimeze că în S.U.A., aceste produse, în viitorii ani, să ajungă la circa. 1,5 miliarde de dolari pe an, vînzări. În domeniul detergenților casnici noile produse au reușit să se impună, în special datorită faptului că enzimele proteolitice care le conțin sînt capabile să îndepărteze și petele de natură organică și biologice, față de care detergenții clasici sînt inactivi. Domeniul optim de activitate: *p*H 9–12 și temperaturi de 45–60°C. Se prezintă curbele activității în funcție de *p*H, timp și temperatură.
* * * Chem. Eng. News, **47**, nr. 5, 3 febr. 1969 p. 16–17.

**Influența negrului de fum asupra comportării reologice a polibutadienei.** Se determină proprietățile reologice ale *cis*-polibutadienei șarjate cu negru de fum în funcție de cantitatea de negru de fum, mărimea mijlocie a particulelor și structură. Se stabilește că ecuația lui Guth și Gold: $\eta = \eta_0 (1 + 2{,}5\ \varphi + 14{,}1\ \varphi^2)$ nu se verifică la forfecări scăzute ($10^{-4}$ $s^{-1}$) din cauza comportării nenewtoniene a componenților care este afectată atît de cantitatea de negru de fum, cît și de dimensiunea mijlocie a particulelor. Se conchide că tipurile de negru de fum cu particule mici sînt cele mai corespunzătoare pentru diminuarea curgerii la rece a amestecului. Ca un exemplu, se alege un sortiment HAF pentru trasarea unei diagrame ternare elastomer–ulei aromatic–negru de fum, cu delimitarea zonei în care se obțin calitățile cele mai bune de prelucrabilitate ale amestecului.
Bruzzone, M., Corradini, G. și Modini, G., Chim. Ind. (Milano), **51**, nr. 2, febr. 1969, p. 145–151.

## CHIMIE ANALITICĂ

**Poliesteri ca faze staționare în cromatografia de gaz-lichid.** În comparație cu Apiezon L și polietilenglicol 1000, se experimentează drept faze staționare în cromatografia de gaz-lichid polietilenglicolglutarat (M = = 1100), polietilenglicoladipați (M = 1200 și 4200), polidietilenglicoladipat (M = 1100), polietilenglicolazelat (M = 1350) și polietilenglicolsebacați (M = 1500 și 5700), cu bune rezultate în domeniul 200–220°C. Poliesterii acidului azelaic și, în special ai acidului sebacic cu masă moleculară ridicată pot fi utilizați la 220°C.
Karpov, O. N., Kovanko, I. A., Fedosiuk, L. G. și Serebro V. D. J. Analit. Him., **24**, nr. 2, febr. 1969 p. 291–293.

**Spectrometru de emisie electronică indusă.** Posibilitatea de a face studii prin analize calitative și cantitative, fără sacrificarea probei, permite ca spectroscopie prin emisie electronică indusă să se impună din ce în ce mai mult ca o metodă de investigație. Se descriu principiul de funcționare, aparatura și domeniile de utilizare.
* * * Inform. Chim., nr. 69 febr. 1969, p. 57–61.

**Polarografia oscilografică a dietilditiocarbamatului și etilxantogenatului de potasiu.** Se descriu rezultatele studiului oscilopolarografic (cu aparate PO-5122 și ELP-6 KAI, precum și cu aparatul cehoslovac R-576) asupra comportării dietilditiocarbamatului și etilxantogenatului de potasiu, individuali și în amestec. Pe oscilopolarograme, dietilditiocarbamatul dă un vîrf caracteristic la – 0,65 V, iar etilxantogenatul la – 0,86 V; la creșterea *p*H-ului apar deplasări spre potențiale negative. Se stabilesc dependențele vîrfurilor de concentrație, de temperatură și se elaborează o metodă de determinare a etilxantogenatului de potasiu, singur sau în amestec cu dietilditiocarbamat.
Gorohovskaia, V. I. și Klimova, L. I., J. Obsc. Him., **39**, nr. 1 ian. 1969, p. 31–34.

**Determinarea cantitativă a compușilor antrachinonici prin titrare acido-bazică în dizolvanți neapoși.** Se elaborează o metodă de titrare potențiometrică a compușilor antrachinonici în soluție de dimetilformamidă, de preferință cu hidroxid de sodiu 0,1 n și electrozi de platină cu polarizație catodică sau hidroxid de tetraetilamoniu și electrozi de sticlă. Metoda permite separarea cu precizie de $\pm$ 1–2% și a fost verificată pe 1-oxiantrachinonă, 1,2-1,4-, 1,5-, 1,8-dioxiantrachinone, 1,8-dioxi-3-metilantrachinonă, 1,6,8-trioxi-3-metilantrachinonă, 1,8-dioxi-3-metilantrachinon-6-α-L-ramnopiranozidă și 1,8-dioximetilantrachinon-6-α-L-ramnopiranod-4, β-D-glicopiranozidă.
Gheorghievski, V. P. și Dzurba, N. P., J. Analit. Him., **24**, nr. 2, febr. 1969 p. 286–288.

REVISTA DE CHIMIE, organ al Ministerului Industriei Chimice și al Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor din Republica Socialistă România (C.N.I.T.). Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere. Redacția: București, Bd. N. Bălcescu nr. 16, Sectorul I, telefon 16.78.78. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere, telefon 14.72.10/176, Bd. N. Bălcescu nr. 16, cont 640–301–13, Banca Națională a Republicii Socialiste România Filiala Sector I, București. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 8. Taxele poștale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 10/50/1968.

Tiparul executat la Întreprinderea poligrafică « ARTA GRAFICĂ », Calea Șerban Vodă nr. 133–135, București

Index 43405

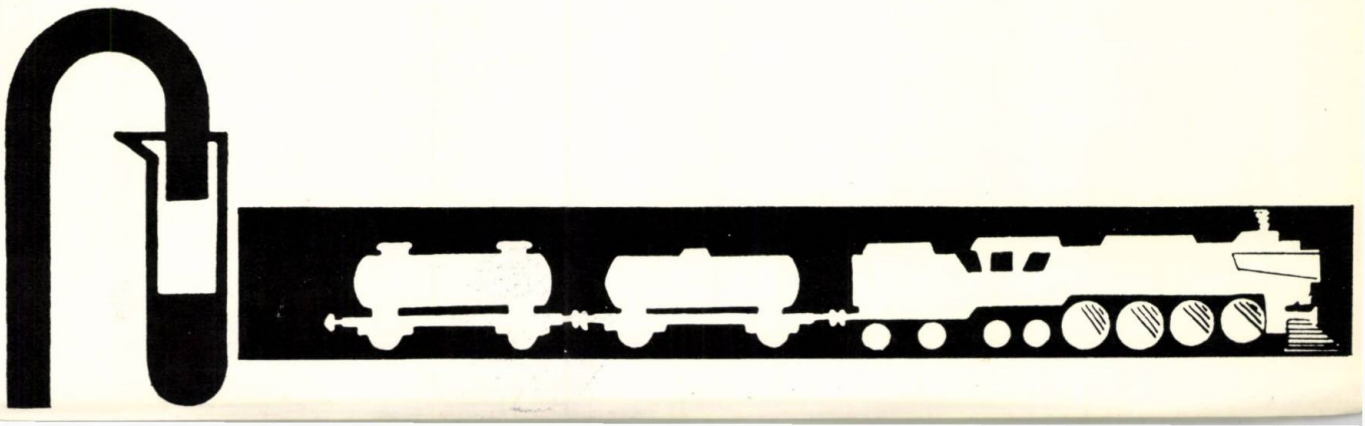
FABRICA
DE
PRODUSE CHIMICE

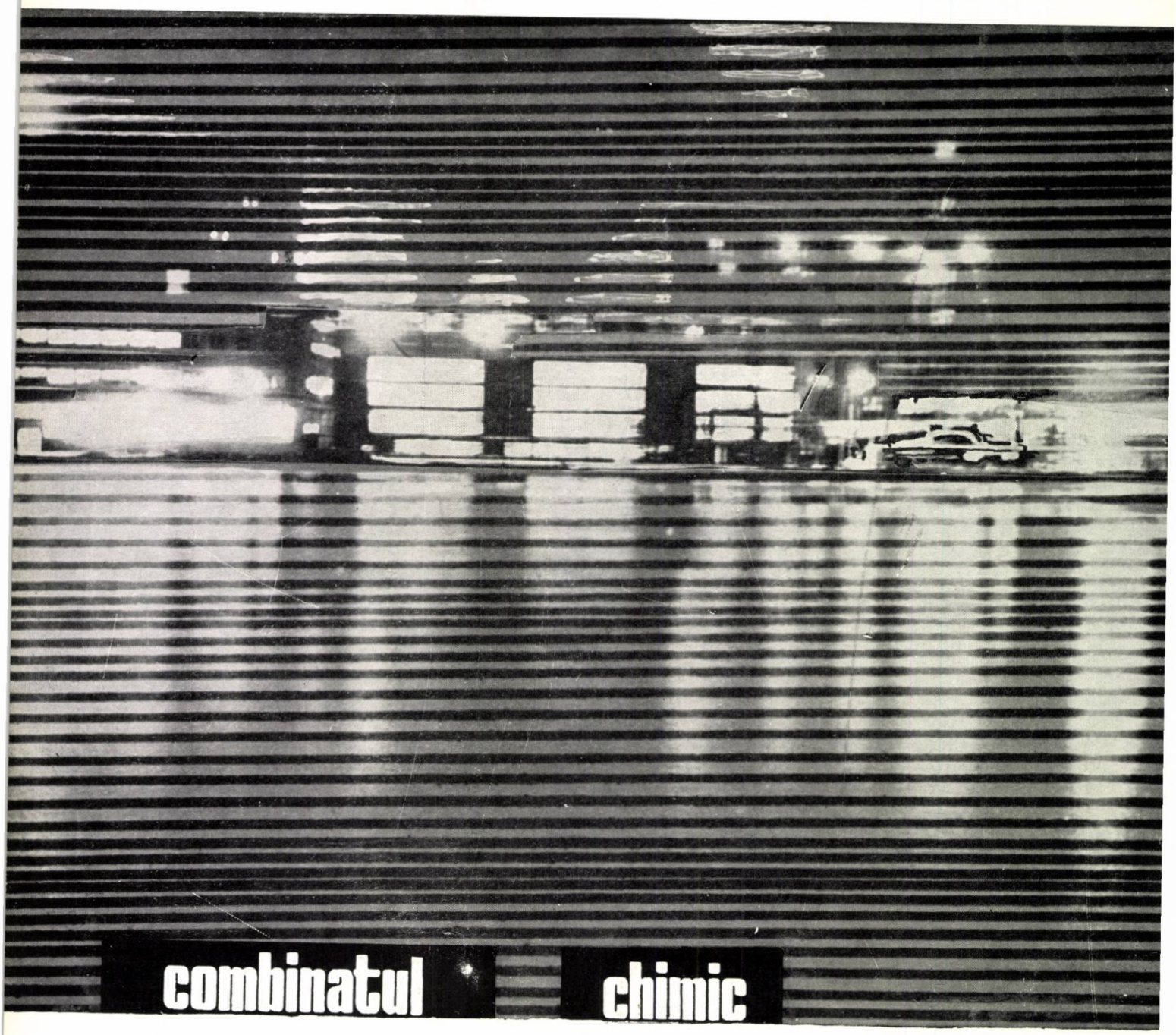
# Sinteza

Oradea, str. Chimiei nr. 3–7.

## PRODUCE și LIVREAZĂ:

Acid salicilic tehnic calitatea I
Acid salicilic tehnic calitate superioară
Acid salicilic farmaceutic
Carbetox condiționat 37% (insecticid organo-fosforic)
Cimexan (soluție insecticidă parfumată)
Acid benzoic tehnic
Acid benzoic tehnic superior
Acid benzoic farmaceutic
Benzoat de sodiu alimentar (conservant)
Benzoat de sodiu farmaceutic
Clorură de etil tehnică
Clorură de etil farmaceutică
Clorură de metil
Bromură de etil tehnică
Bromură de metil tehnică lichefiată
Acid acetilsalicilic
Butoaie din hîrtie și carton, cu capace și funduri din mucava
capacitatea: 25; 27; 5; 40; 70; 80 și 100 $dm^3$
Butoaie din hîrtie înfășurate cu capac și funduri din PFL, cu închidere patent, capacitate: 25 și 50 $dm^3$





combinatul chimic

# Tîrnăveni

RODUSE CHIMICE:

Carbură de calciu (carbid) • Bicromat de sodiu • Sulfat de aluminiu • Oxid de zinc cal. I și II • Acid sulfuric tip D • Sodă caustică soluție • Policlorură de vinil tip E • Acid clorhidric • Hipoclorit de sodiu • Clorură de calciu calcinată • Sulfat de sodiu anhidru • Oxigen comprimat • Azot comprimat • Alaun de amoniu • Sulfoaluminat de calciu • Sulfat de sodiu farmaceutic

PRODUSE CERAMICE

Plăci de faianță: albe și colorate
Gresie ceramică antiacidă
Inele Raschig
Plăci pentru pardoseală: gri și roșii
Cărămizi antiacide
Articole speciale

HÎRTIE FOTOSENSIBILĂ — ARFO:

ARFO-CLOR
ARFO-BROM
ARFO-TYP
ARFO-STAT
ARFO-GRAF

# Problema cristalizării a fost rezolvată

STANDARD-MESSO ocupă un loc de frunte în Europa, în domeniul tehnicii de cristalizare. Dezvoltarea impetuasă a industriei chimice ridică continuu noi probleme de cristalizare. Indiferent dacă este vorba de produse organice sau anorganice specialiştii MESSO dispun de experienţă în tehnica de separare prin cristalizare a sărurilor şi a altor substanţe solubile şi în ameliorarea calităţii prin cristalizare.

## Specialiştii firmei STANDARD-MESSO contribuie prin acordarea de ajutor tehnic, la soluţionarea problemelor specifice în toate ţările lumii

Grupuri operative de lucru proiectează calculează, construiesc, livrează şi pun în funcţiune instalaţii pentru procese termice sub vid

**STANDARD-MESSO DUISBURG**
GESELLSCHAFT FÜR CHEMIETECHNIK M.B.H.&CO.
41 Duisburg/RFG · Düsseldorfer Straße 29 · Tel.: 2 49 06
Telex: 0855 632 · Telegramme: Standardmesso

PUBLICOM

# PRODUSELE FARMACEUTICE VETERINARE

sînt controlate de stat, experimentate clinic
și se bucură de încredere pretutindeni

Prepararea medicamentelor de o calitate excepțională cu o mare eficacitate constituie un aport de seamă în slujba asigurării securității sănătății oamenilor și îngrijirii medico — veterinare a animalelor.

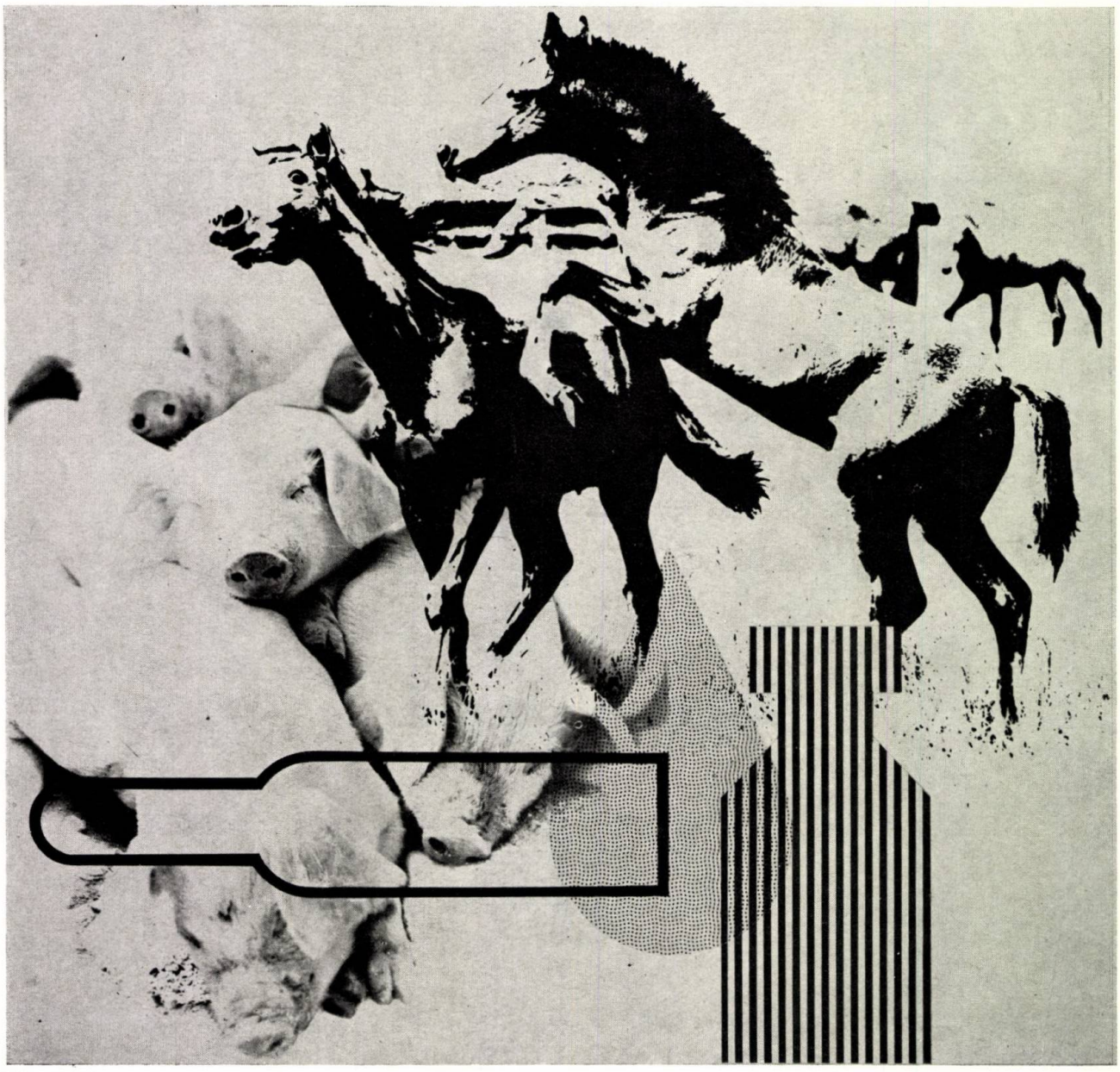
*Exportator:*

DEUTSCHE PHARMAZIE EXPORT — UND IMPORTGESELLSCHAFT M B H

Membră a Uniunii Mărcilor depuse pentru produse farmaceutice și chimice e. V. D. D. R. 1199 BERLIN Glienicker Weg 125/127

REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

INDUSTRIA FARMACEUTICĂ A REPUBLICII DEMOCRATE GERMANE



PUBLICOM

# INSTALAȚII COMPLETE ȘI AGREGATE PENTRU INDUSTRIA CHIMICĂ

V/O « Neftehimpromexport » exportă instalații complete și agregate pentru industria chimică. Acordă asistență tehnică la construirea de fabrici chimice moderne de:

- îngrășăminte azotoase și superfosfați;
- sodă calcinată și sodă caustică electrolitică
- acid sulfuric, azotic și acetic;
- produse de sinteză organică;
- metacrilat de metil monomer;
- polistiren;
- caprolactamă;
- clorură de vinil;
- etilenă;
- fibre artificiale;
- anvelope auto;
- articole tehnice din cauciuc.

V/O « Neftehimpromexport » efectuează lucrări de cercetare inclusiv documentarea necesară pentru proiectarea întreprinderilor și construcțiilor;

— execută lucrări de proiectare;

— acordă asistență la executarea lucrărilor de construcții proiectate;

— acordă asistență tehnică la montajul utilajelor livrate;

— acordă asistență la punerea în funcțiune a întreprinderilor;

— pregătește personalul tehnic al beneficiarului în cadrul întreprinderilor din U.R.S.S. și în țara respectivă.

Pentru toate problemele de asistență tehnică și achiziționări de utilaje, aparate și materiale pentru construcția întreprinderilor complete și a agregatelor rugăm a vă adresa la:

« NEFTEHIMIPROMEXPORT »

MOSCOVA U.R.S.S.

Telefon 220 — 11 — 09

Vsesojuznoje Objedinenije
V/O NEFTECHIMPROMEXPORT
URSS·Moscou
USSR·Moscow
SSSR·Moskva

PUBLICOM

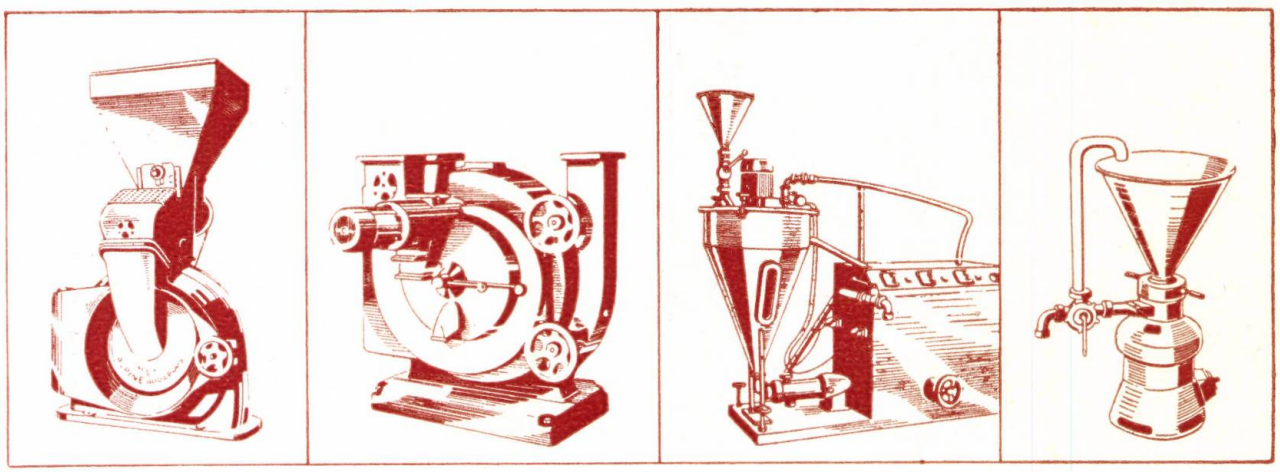
# Specialiștii

## din domeniile concasare uscată și umedă, sortare pneumatică

## omogenizare, emulgare, dezaerare în vid

devin colaboratorii dumneavoastră, vă stau la dispoziție cu proiecte și informații, vă ajută să sporiți producția și la nevoie, să îmbunătățiți calitatea produselor dumneavoastră. Ei vă pot da lămuriri în toate domeniile tehnicii de concasare, sortare și dezaerare.

Livrăm cele mai eficace mașini și instalații. Inginerii noștri tehnologi lucrează permanent în țara dumneavoastră.
La cerere, vă putem vizita personal la întreprinderea dumneavoastră.



Din programul construcției de mașini al firmei ALPINE, pentru laboratoare și întreprinderi de producție

CONCASARE USCATĂ — mori de fărămițare fină și extrafină, cu și fără dispozitiv de site, mori cu sortare, mori cu ciocane, mori cu discuri, mori cu bile, dispozitive de șarjare și dozare etc.
SORTARE PNEUMATICĂ — separarea de materiale fine și în formă de pulbere: sortatoare pneumatice elicoidale (gama de separare 3—90 microni), separator gravitațional (35—220 microni), separatoare tip ZZ (0,1—10 mm). Proiectare și producere de instalații complete pentru măcinare și sortare, inclusiv dispozitive auxiliare.

APARATE DE LABORATOR, *Domenii de aplicare:* Chimicale, produse chimice și tehnice, coloranți, pigmenți minerali, materiale fibroase, îngrășăminte, produse farmaceutice și cosmetice, alimente etc.

## ALPINE AG

Spezialmaschinenfabrik
D-89 Augsburg 2, Postfach 629
REPUBLICA FEDERALĂ A GERMANIEI

Din programul construcției de mașini al firmei FRYMA pentru laboratoare și întreprinderi de producție

CONCASARE UMEDĂ cu mori cu discuri din corindon și mori coloidale dințate pentru un grad de finețe de 1 $\mu$, mori cu discuri găurite pentru preconcasare, plămădire și granulare. Omogenizatoare, instalații de dezaerare pentru asigurarea aerisirii complete a produselor. Instalații tehnologice care încălzesc într-o unitate de agregate, omogenizează fin, macină, dispersează și răcesc produsul, atît în vid cît și la presiune atmosferică. La toate mașinile, valorile care au fost o dată reglate, pot fi reproduse.

DOMENII DE APLICARE: detergenți, clorură de cianură, vopsele și lacuri, unsori, emulsii de bitum, pastă de cretare, ceară de poleit, unguenți, creme etc.

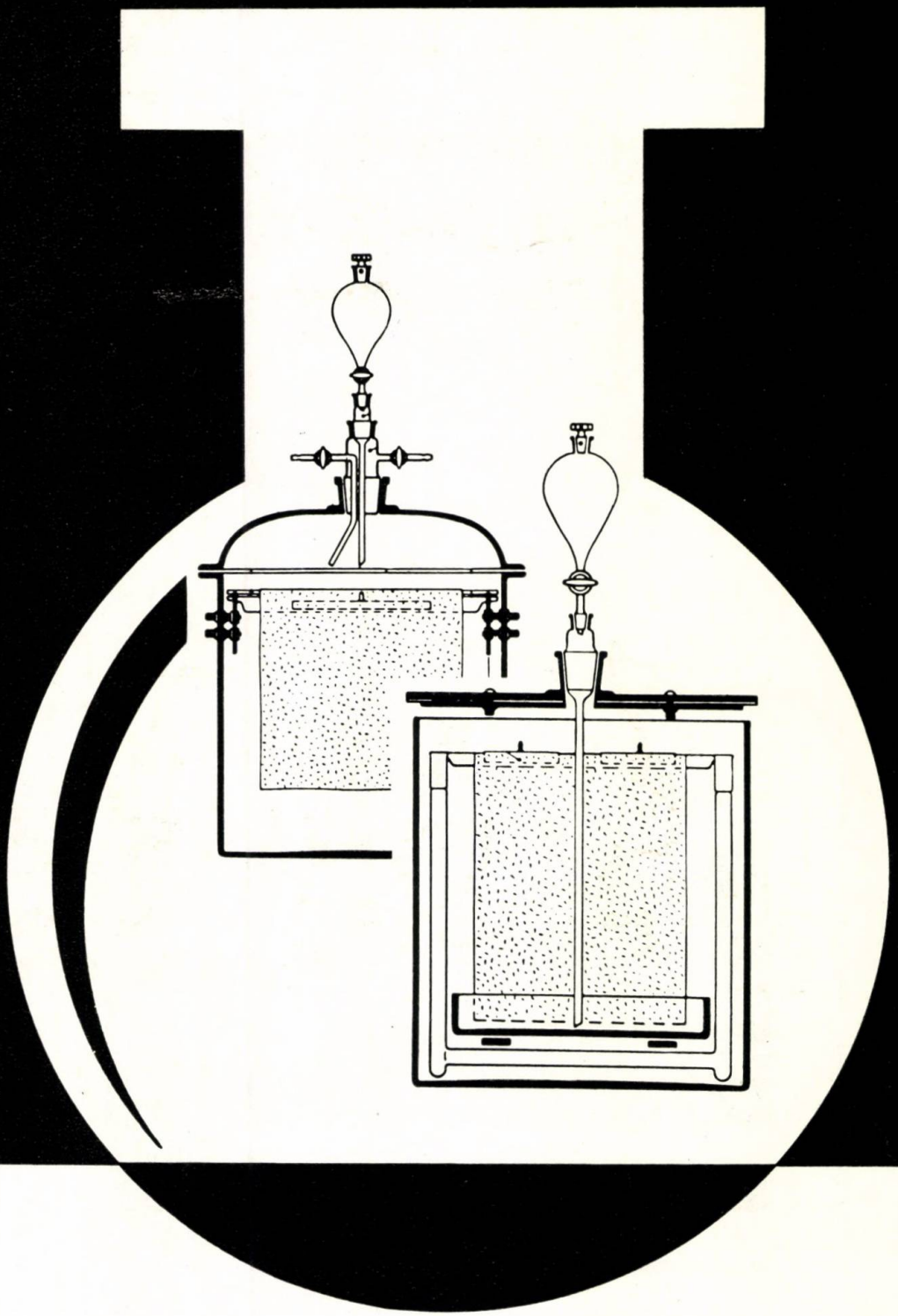
## FRYMA AG

Zerkleinerungstechnik
CH-4310 Rheinfelden/Postfach 147
Elveția

*Delegatul nostru permanent în România: Ing. Dipl. Werner Schmitz, Hotelul Lido, camera 615, București*

Publicom

Glas Keramik



# REALIZĂRILE NOASTRE ÎN FOLOSUL DUMNEAVOASTRĂ

Munca manuală de înaltă calificare întrece și în prezent capacitatea automatelor în producția articolelor de sticlă pentru laboratoare. Mîinile îndemînatice ale meșterilor noștri realizează aparaturi cu randament superior, precum și combinații multiple de aparate.

Iată cîteva din cele mai importante avantaje ale dispozitivelor noastre pentru cromatografia pe straturi subțiri:

- — durată de separare minimă;
- — separare de înaltă precizie;
- — necesar de substanță redus la o sensibilitate ridicată;
- — folosirea unor agenți de separare anorganici.

Vă oferim un program de livrare complet care cuprinde aparate de analiză de înaltă precizie și randament; dispozitive — dagra, aparate de microanaliză, cromatografe-Orsat și dispozitive pentru cromatografia pe hîrtie.

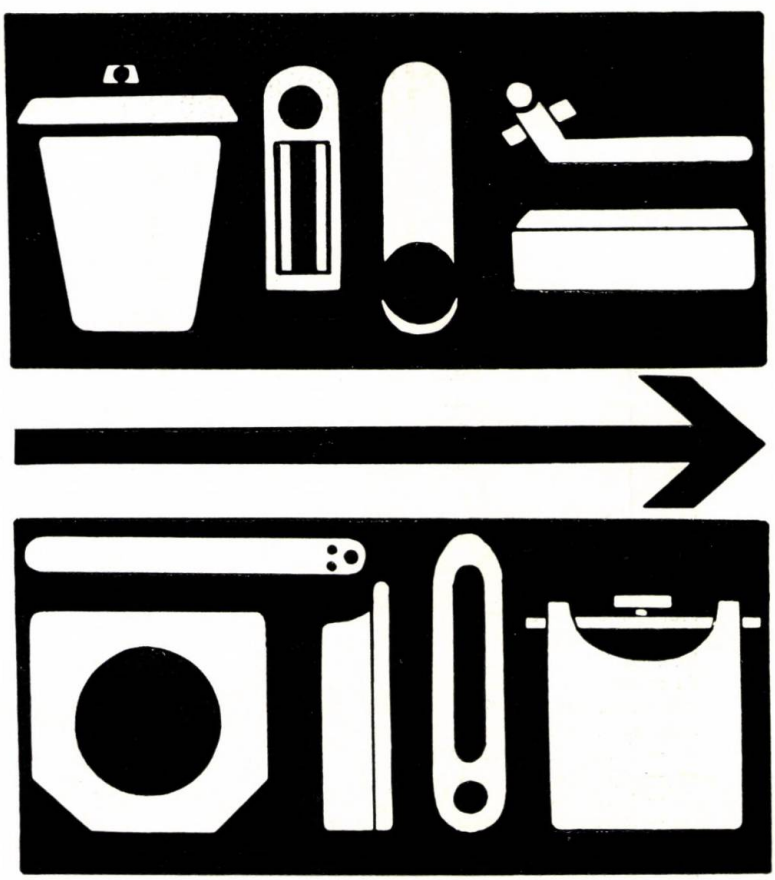
AHB GLAS/KERAMIK
Werbung und Messen
108 Berlin
Kronenstr. 19—19 a
REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

PUBLICOM

Vă rugăm să ne trimiteți material informativ amănunțit
Numele/firma. .....
Adresa .....

# Important pentru toți specialiștii din industria chimică și tehnica de laboratoare!

Care caracteristici credeți dumneavoastră că trebuie să le îndeplinească ceramica tehnică?



Rezistența maximă la uzură, rezistență la agenți chimici, rezistență mecanică și duritate, suprafețe netede, rezistență la temperaturi înalte și variații de temperatură, capacitate de izolare, etanșeitate la gaze?

Într-adevăr, aceste caracteristici le îndeplinește ceramica oxidă KAWENIT.

KAWENIT — OXIDKERAMIC DIN R. D. G.

Livrăm aparate de laborator, mori cu bile și dispozitive de măcinare, țevi suport pentru spirale de încălzire, țevi pentru temperaturi înalte, pietre spongioase și granulate etc.

EXPORTATOR:

KWH

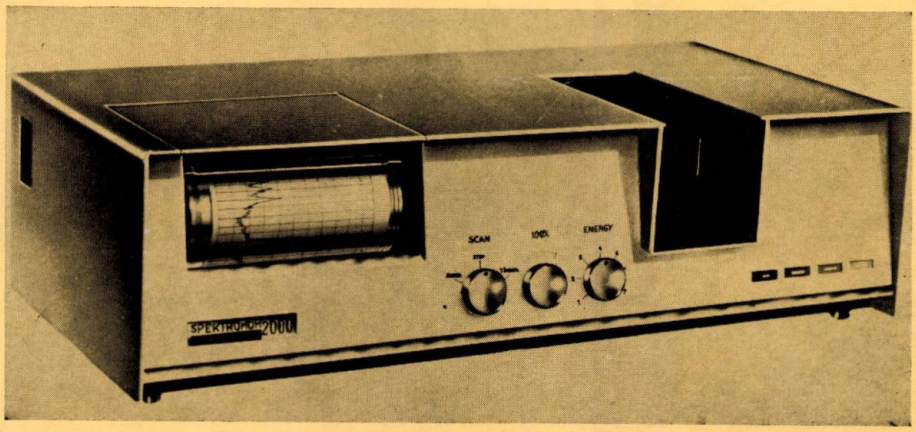
Elektrotechnik
EXPORT – IMPORT
VOLKSEIGENER AUSSENHANDELSBETRIEB DER DEUTSCHEN DEMOKRATISCHEN REPUBLIK

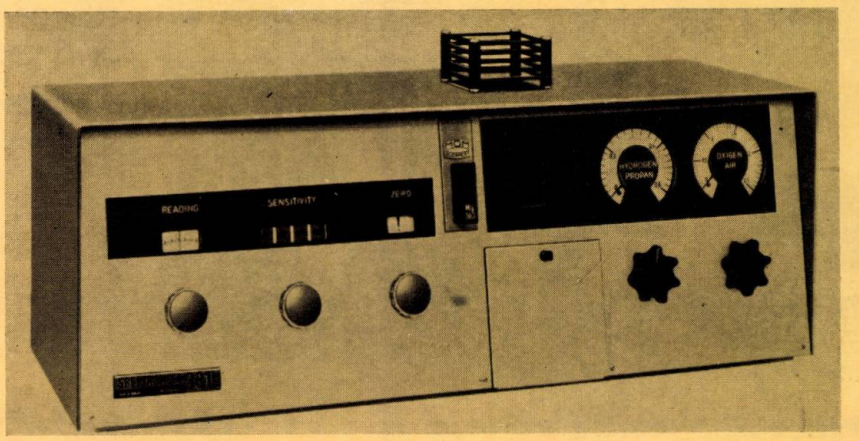
REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

Cei interesați se pot adresa la adresa: Biroul tehnico-comercial, AHB, Elektrotechnik bei der HPA, Ambasada R. D. G., Calea Dorobanți 15, București

PUBLICOM

# Cele mai moderne instrumente indispensabile în munca dvs.!

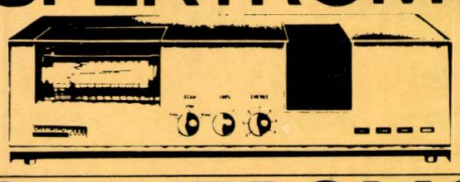



Fotometrele livrate de MOM pot fi întrebuințate cu succes în industrie, în laboratoare clinice, în metalurgie, industria silicaților, industria telecomunicațiilor etc.
În intervalul de frecvență de la 190 nm pînă la 15,5/μ pot fi efectuate orice fel de măsurători de absorbție, folosind diferitele modele ale seriei SPEKTROMOM.

BUDAPEST

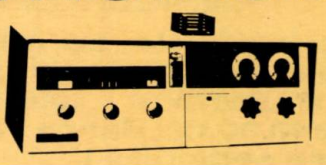
SPEKTROMOM



MOM BUDAPEST

SPEKTROMOM

MOM BUDAPEST



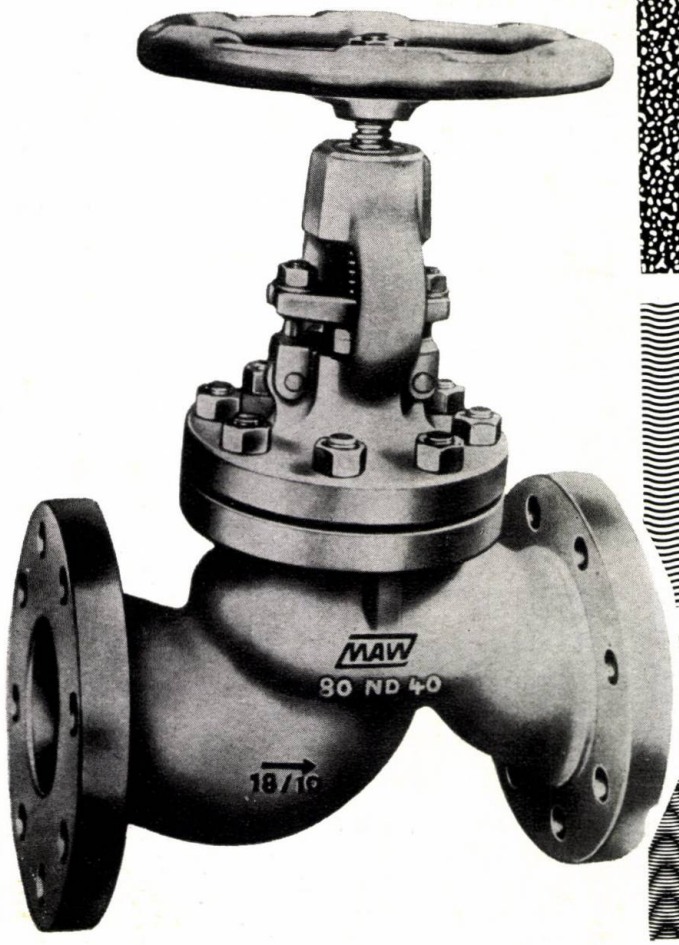
SPEKTROMOM

**MOM**

UNGARISCHE OPTISCHE WERKE

Adresa: Budapest 114, Postfach 52, UNGARIA.
Adresa telegrafică: MOMER, BUDAPEST,
Telex: 259

PUBLICOM



## ARMĂTURI DIN RDG

verificate şi recunoscute pe plan internaţional sînt aplicate cu succes în industrie, economia apelor şi în centrale electrice, datorită calităţilor lor excepţionale.

REZOLVĂM PROBLEMELE DVS.
ÎN DOMENIUL ARMĂTURILOR ŞI GARANTĂM

PRECIZIE
RANDAMENT
SIGURANŢĂ

Informaţiile necesare vi le oferă Ambasada R.D.Germană din Republica Socialistă România, T.K.B TC, Bucureşti, Drumul Taberei, Str. Compozitorilor 30, Scara 1,

VVB ARMATUREN
UND HYDRAULIK

ddr 402 halle/saale
REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

Exportator

TECHNOCOMMERZ GmbH

ddr 108, Berlin, Mittelstrasse, 25
REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ



*ABONAŢI-VĂ LA REVISTELE :*

**REVISTA DE CHIMIE**
**CELULOZĂ ŞI HÎRTIE**
**MATERIALE PLASTICE**

Editate de

MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE—Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere
în colaborare cu

CONSILIUL NAŢIONAL AL INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA.

Abonamentele se primesc pe adresa: Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere Bucureşti, bd. N.Bălcescu nr. 16, sectorul I, telefon 14.72.10/int. 184 în contul de virament nr. 640.30.113. Banca Naţională a Republicii Socialiste România Filiala sectorului I.

*Costul unui abonament anual este:*

| | |
|---|---|
| REVISTA DE CHIMIE | Lei 160 (apariţie lunară) |
| CELULOZĂ ŞI HÎRTIE | Lei 160 (apariţie lunară) |
| MATERIALE PLASTICE | Lei 150 (şase apariţii) |

## PEINTURES ET VERNIS:

*EXPORTE:*

*nitroémaux, émaux à base de résines alkydes, peintures à l'huile, nitroémaux et vernis polyestériques pour meubles, émaux à séchage en four, fonds hydrosolubles, peintures pour la construction immobilière (intérieurs et extérieurs).*

CHIMIMPORT
BUCUREȘTI

10, Bd. Republicii Bucarest – Roumanie Boîte postale: 525 Telex: 184 et 185
Téléphone: 16-06-36

Adresse télégraphique; CHIMIMPORT – Bucarest

# TEMATICA

# REVISTEI DE CHIMIE

Servind ştiinţa şi tehnica mondială şi naţională, Revista de Chimie are drept scop să sprijine, prin materialele pe care le va publica şi prin problemele care se vor discuta, realizarea în cele mai bune condiţii ale sarcinilor trasate industriei chimice prin hotărîrile Congresului al IX-lea al P.C.R.

Tematica Revistei de Chimie este profilată să cuprindă probleme care interesează producţia, cercetarea, proiectarea, protecţia muncii, controlul fabricaţiei, calitatea producţiei, informarea şi perfecţionarea cadrelor.

I. **În cadrul problemelor de cercetare fundamentală** (teoretică şi experimentală) se va acorda prioritate publicării articolelor care se referă la cunoaşterea şi dezvoltarea bazei teoretice a proceselor fundamentale şi a operaţiilor de bază care privesc tehnologiile moderne sau care pot perfecţiona tehnologiile curente din industria noastră chimică, ca, de exemplu: teoria proceselor catalitice, bazele teoretice ale principalelor procese fundamentale de prelucrare a hidrocarburilor saturate, nesaturate şi aromatice (oxidarea hidrocarburilor, dehidrogenarea, cracarea şi piroliza, valorificarea, alchilarea, polimerizarea), a gazelor industriale, a elementelor rare şi disperse; teoria proceselor fotochimice şi electrochimice care sînt aplicate în industria chimică; teoria operaţiilor de prelucrare a mineralelor şi a minereurilor sau de finisare a produselor (granulare atomizare, rafinarea metalelor neferoase); principii teoretice ale automatizării şi optimizării; mecanisme ale unor procese referitoare la sinteza organică de bază sau la sinteza fină; cercetări fundamentale asupra analizei spectrale şi cromatografiei; criterii structurale şi chimice pentru aprecierea activităţii şi selectivităţii catalizatorilor solizi; teoria aductării şi a schimbului de ioni, intensificarea proceselor tehnologice.

Se va acorda atenţie deosebită problemelor care se referă la intensificarea producţiei.

II. **În cadrul problemelor de tehnologie chimică şi proiectare,** revista va publica îndeosebi articole de cercetare originală sau de sinteză din literatura actuală, care vor trata problemele:

a. *Valorificarea superioară complexă a materiilor prime naturale şi industriale*, de exemplu:

— valorificarea sărurilor de potasiu, minereurilor de sulf şi de mangan din zăcămintele indigene;

— valorificarea prafurilor volatile din industria metalelor neferoase; a cenuşilor de pirită; gazelor reziduale cu conţinut redus de bioxid de sulf; a acidului clorhidric rezidual de la clorurările organice; a fosfogipsului rezidual; a deşeurilor de la fabricile de sodă; a acidului paraclorbenzensulfonic;

— studii referitoare la valorificarea complexă şi economică a zăcămintelor de metale neferoase din Republica Socialistă România;

— valorificarea superioară a hidrocarburilor (procesele de prelucrare a hidrocarburilor şi, în special procesele moderne pe baza cărora s-au construit sau se vor construi instalaţii industriale în ţara noastră sau sînt în curs de cercetare);

— tendinţe mondiale în dezvoltarea tehnologiilor din industria chimică.

b. *Tehnologii noi sau perfecţionate*, de exemplu:

— tehnologii moderne în industria îngrăşămintelor azotoase şi complexe; a superfosfatului granulat, cît şi problema îngrăşămintelor concentrate; probleme noi în tehnologia fabricării acidului sulfuric;

— probleme tehnologice referitoare la creşterea productivităţii în industria clorosodică;

— tehnologia fabricării aluminei şi a aluminiului din bauxite sau din alte materii prime indigene.

— topirea în amestec a concentratelor plumboase şi zincoase în cuptor cu cuvă şi în suspensie şi a concentratelor cuproase;

— cercetări tehnologice în laborator sau pilot asupra chimizării hidrocarburilor; clorurarea metanului; amonoliza propenei; sinteze pe bază de oxid de etenă; hidroliza acrilonitrilului;

— procedee noi de fabricare a clorurii de vinil (în strat fluidizat) a insectofungicidelor; a biostimulatorilor şi, în general, a produselor chimice pentru sectorul agricol;

— tehnologii de fabricare a catalizatorilor solizi, noi tipuri de catalizatori de înaltă productivitate, cît şi procese catalitice importante;

— procedee şi tehnologii noi pentru fabricarea detergenţilor biodegradabili.

c. O atenţie deosebită se va acorda articolelor care se referă la *probleme de proiectare, aparatură chimică, utilaje moderne de mare productivitate, automatizare*, de exemplu:

— probleme actuale în proiectarea uzinelor de metalurgie neferoasă; aspecte ale legăturilor dintre proiectare şi cercetare, utilaje industriale moderne (site vibratoare, transportoare mecanice, turbocompresoare de înaltă presiune, răcitoare de mare capacitate);

— automatizarea şi dirijarea proceselor de fabricare; optimul de echipare cu AMC a instalaţiilor chimice; automatizarea în industria sodei.

d. *Cercetări şi mijloace referitoare la combaterea coroziunii* în industria chimică în diferite medii; materiale de protecţie anticorosivă, inhibitori de coroziune, tehnologii pentru aplicarea metodelor de combatere a coroziunii.

e. *Problema apelor reziduale şi a purificării apelor industriale* va constitui, de asemenea, o preocupare a revistei.

f. *Prezentarea* cititorilor revistei *a combinatelor chimice noi*, cît şi unor secţii noi, va fi continuată şi în anul 1969.

III. **În cadrul problemelor referitoare la organizarea ştiinţifică a producţiei,** revista va publica articole care se referă la măsuri tehnico-organizatorice concrete, la reducerea consumurilor specifice, introducerea utilajelor de mare intensitate, eficienţa economică a diverselor tehnologii.

IV. **Calitatea produselor şi lărgirea sortimentelor** va fi dezbătută în mai multe articole, de exemplu:

— materia primă şi calitatea negrului de fum; noi standarde, metode analitice noi pentru aprecierea purităţii produselor; problema calităţii şi proprietăţilor de utilizare a coloranţilor; a produselor ajutătoare pentru industria textilă, pielărie, cauciuc; calitatea produselor de larg consum.

V. **Problemele de protecţia muncii** sînt deosebit de importante şi revista va acorda toată atenţia articolelor referitoare la purificarea atmosferei; la captarea pulberilor; eliminarea gazelor nocive; dispozitive şi metode de protecţie a sănătăţii muncitorilor.

Articolele, studiile, notele care se vor prezenta spre publicare Revistei de Chimie trebuie să conţină elemente de tehnică nouă, să privească aspectele economice din toate punctele de vedere, să constituie un factor de progres şi de dezvoltare a ştiinţei şi tehnicii chimice din Republica Socialistă România.

MŰSZAKI EGYETEM 1845

# INDUSTRIALEXPORT

BUCHAREST—ROMANIA

offer and supply on request:

## COMPLETE CHEMICAL INSTALLATIONS

for the inorganic and organic chemical industry and the non-ferrous metalworking, after own procedures or in cooperation with other firms, possesors of licences.

In the domain of supplies and services of chemical installations INDUSTRIALEXPORT offer:

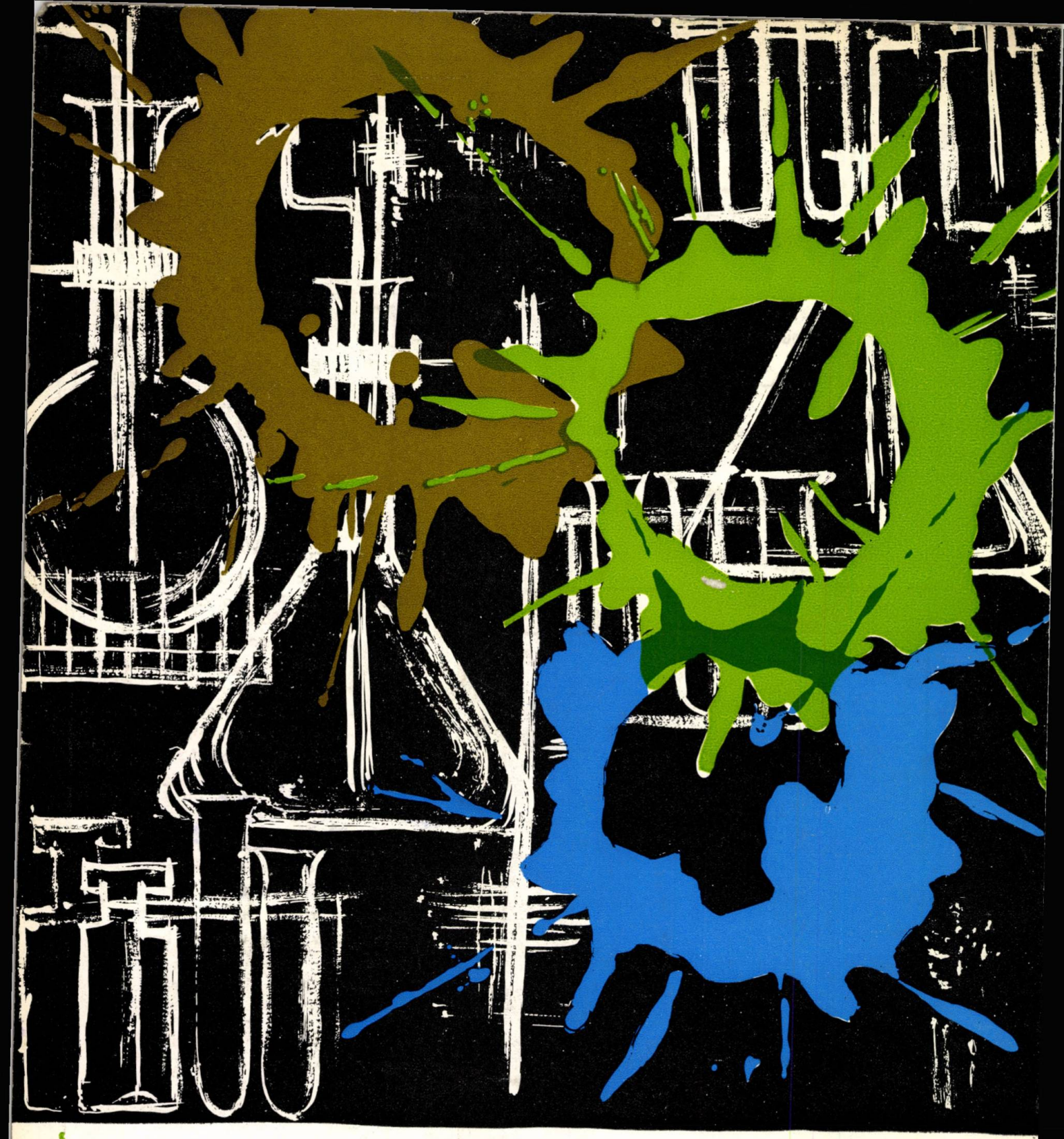
- research work and location studies;
- design and know-how;
- technical assistance in the mounting, commissioning and training of the personnel in similar Romanian installations.

Equipment machines and outfits for the turning out and commissioning of the installations at the guaranteed parameters. Do not fail in putting down in your note book the adress:


INDUSTRIALEXPORT

Bucharest — Romania
Gabriel Péri St. 2
Telephone 116; Telex 214
Cables INDEXPORT — Bucharest


INDUSTRIALEXPORT



# Combinatul Petrochimic Rîmnicu Vîlcea

*PRODUCE:*

- clor
- acid clorhidric
- sodă caustică
- butanol
- izobutanol
- 2-etil hexanol
- policlorură de vinil
- lindan